ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No 4

ИЮЛЬ - АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1954

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Ю. Ю. МАТУЛИС и А. И. БОДНЕВАС

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК*

Применение коллоидных и поверхностно-активных добавок в гальваностегии имеет почти пятидесятилетнюю давность. Сенн [1] еще в 1905 г. обнаружил, что добавка клея или желатины к растворам для электролитического свинцования заметно улучшает ровность и гладкость свинцовых осадков на катоде. Зивертс и Виппельманн [2] в 1912 г. проводили некоторые опыты по выяснению взаимодействия коллоидов с осадками металлов на катоде. Изгарышев и его сотрудники [3—5] первыми изучили влияние поверхностно-активных веществ на поляризацию при разряде ионов металлов, установили ряд характерных особенностей этого явления и тем самым положили начало систематическому исследованию влияния коллоидных и поверхностно-активных добавок на электродные процессы и структуру электролитического осадка.

В настоящее время некоторые коллоиды и поверхностно-активные вещества стали широко применяться в гальванотехнической практике, а всестороннему изучению их действия посвящено большое количество работ. Среди них особенно следует отметить исследования Лошкарева и его сотрудников [6—9], Ваграмяна [10], Фрумкина и его школы [11—15] и др. Несмотря на многочисленные работы, выполненные в области изучения действия поверхностно-активных добавок на катодную поляризацию и качество гальванопокрытий, до сих пор имеется еще много неразрешенных вопросов теоретического и практического характера. Достаточно, например, упомянуть, что из-за отсутствия установленных закономерностей подбор и применение различных органических и коллоидных примесей в растворах электролитов при гальваническом покрытии металлов до сих пор еще осуществляется чисто эмпирическим путем. Поэтому дальнейшее изучение этого вопроса, особенно в сочетании с изысканием новых методов исследования, является вполне оправданным и желательным.

Настоящая работа является первой попыткой определить скорость и величину изменения катодной поляризации под воздействием поверхностно-активных веществ в зависимости от их химического состава и структуры молекул. Для этой цели в качестве добавок применялись самые простые алифатические алкоголи, от метилового до амилового, моно- и дикарбоновые кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, щавелевая, малоновая и янтарная; их влияние определялось на катодную поляризацию меди, серебра, никеля и цинка.

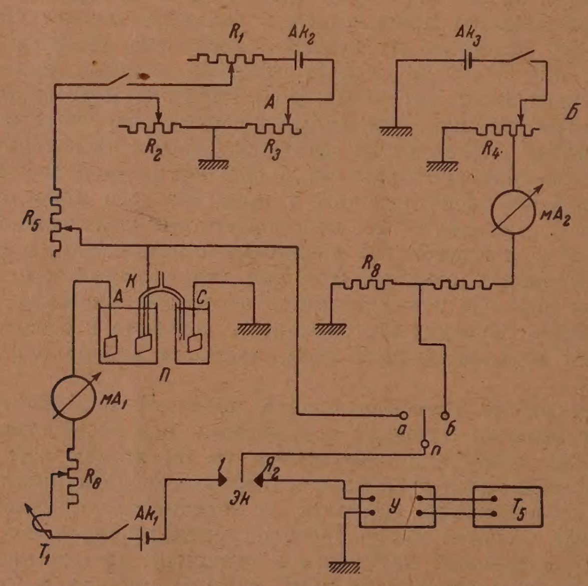
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования. Опыты по электролизу и измерениям поляризации проводились в прямоугольном кубической формы сосудике емкостью в 130 мл. К противоположным сторонам сосудика плотно припаивались чистым парафином электроды с общей активной поверхностью

в 7 $см^2$ каждый. Анодами служили пластинки, приготовленные из подвергавшегося испытанию чистого для анализа металла, а катодами — прочно покрытая электролитически испытываемым металлом платиновая жесть. При определении изменений катодной поляризации в качестве вспомогательных электродов применялись те же самые металлы, выделенные электролитически на платине в тех же самых условиях, в которых приготовлялись и катоды. Следовательно, в сосудике электролита, в промежуточном сосудике и в вспомогательном электроде находился тот же самый раствор с ионами испытываемого металла и, при отсутствии тока поляризации, разность потенциалов между исследуемым катодом и вспомогательным электродом практически была равна нулю. Это устраняло влияние на потенциал неуловимых следов любых веществ, вносимых с реагентами, и позволяло точно определить изменения потенциала катода под воздействием только вносимых в электролит добавок, подвергающихся испытанию.

Система сосудиков с электродами помещалась в термостат, в котором поддерживалась температура $25 \pm 0{,}1°$. Электролит в сосудике для электролиза перемешивался механической мешалкой с постоянной скоростью 200 об/мин. При проведении опытов с медью применялся электролит, состоящий из 0,1 N раствора $CuSO_4$ и 0,1 N H_2SO_4. Опыты с цинком проводились в 1 N растворе $ZnSO_4$; с никелем — в 1 N растворе $NiCl_2$; с серебром — в 0,5 N растворе $AgNO_3$. Все вещества применялись чистые для анализа и еще дополнительно очищались перекристаллизацией, а жидкости — перегонкой.

Измерения скорости и величины изменений потенциала поляризации. Для измерения быстрых изменений потенциала выделения ионов изучаемого металла при введении соответствующих добавок в электролит при-



Фиг. 1. Схема компенсационно-осциллографической установки для измерения величины и скорости изменения поляризации

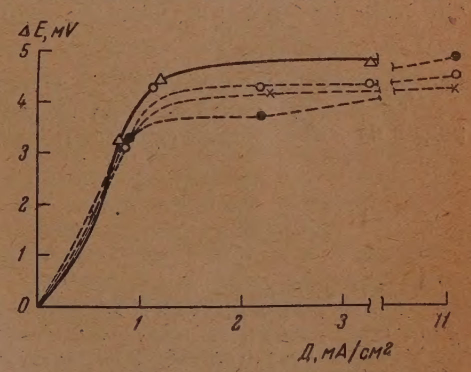
менялся компенсационно-осциллографический метод. Принцип разработанной аппаратуры и влючения трехшлейфового механического осциллографа в общую измерительную схему представлен на фиг. 1, где

— сосудик для электролиза; *C* — вспомогательный электрод; *У* — трехламповый усилитель; T_1T_5 — петли механического осциллографа; $Ак_1$, $Ак_2$, $Ак_3$ — аккумуляторы; *Эк* — электромагнитный прерыватель, имеющий частоту колебания городского переменного тока, т. е. 50 периодов в секунду.

Так как изменение катодной поляризации могло быть увеличено усилителем *У* от нескольких десятков до $(25)^3$ раз, то перед каждым опытом, после установления постоянного накала и определенного анодного напряжения катодных ламп в усилителе, производилось калибрирование показаний осциллографа. Для этой цели служил потенциометр *Б*, состоящий из магазина сопротивлений R_4, включаемый в цепь усилителя и осциллографа посредством переключателя *n*. Давая определенные потенциалы на зажимах усилителя *У*, отмечалась амплитуда световых показаний на барабане осциллографа и вычерчивалась соответствующая кривая, которая потом служила для оценки изменений катодного потенциала в сосудике электролиза *П*. После калибрирования показаний осциллографа перестановкой переключателя *n* на контакт *a* усилитель *У* с осциллографом включался в измерительную цепь и при помощи переменного сопротивления R_6 устанавливалась определенная плотность тока на катоде *К*. Далее после компенсации разности потенциалов между поляризуемым катодом *К* и вспомогательным электродом при помощи потенциометра *А* в сосудик электролиза *П* вносилось точно определенное количество исследуемой поверхностно-активной добавки и изменение катодного потенциала регистрировалось на барабане осциллографа. Следовательно, примененный нами способ измерения позволял точно определить повышение или снижение катодной поляризации, зависящее исключительно от действия вносимых добавок при любых плотностях тока, и проследить изменение этого потенциала в течение любого промежутка времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

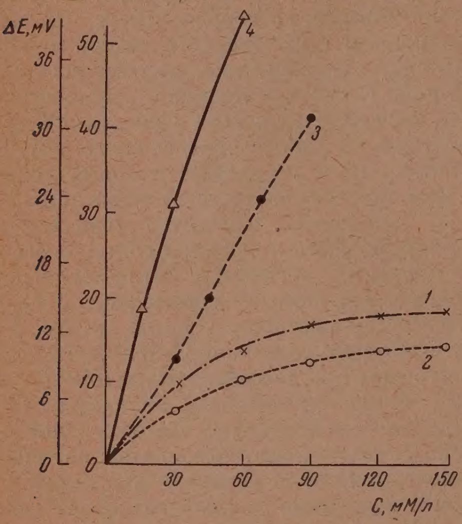
Изменение катодного потенциала под действием поверхностно-активных примесей до определенной степени зависит от их количества, от природы или химического состава вносимых примесей и от плотности тока. Эта зависимость представлена на фиг. 2—4. На фиг. 2 приведены данные, которые показывают повышения катодной поляризации при осаждении меди, вызываемое внесением в электролит определенных количеств уксусной, пропионовой, масляной и валериановой кислот при разных плотностях тока, причем количества вносимых кислот подобраны так, чтобы потенциал выделения ионов меди увеличился примерно на ту же величину. Как видно из фиг. 2, при неизменной концентрации добавок сдвиг катодного потенциала сначала увеличивается вместе с ростом плотности тока и достигает определенной величины для каждого рода примесей. После этого изменение катодного потенциала практически остается постоянным и от дальнейшего увеличения плотности тока не изменяется. Форма



Фиг. 2. Зависимость сдвига катодного потенциала меди при добавлении к электролиту органических кислот в качестве примесей, от плотности тока: ○ — 25,16 мМ/л CH_3COOH; × — 6,26 мМ/л CH_3CH_2COOH; • — 5,8 мМ/л $CH_3CH_2CH_2COOH$; △ — 2,6 мМ/л $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

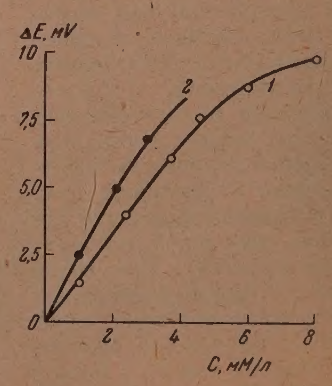
кривых для всех изученных добавок одинаковая. Следует отметить что в данном случае валериановая кислота примерно в 9,5 раз активне уксусной кислоты. Пропионовая и масляная кислоты в смысле активност занимают промежуточное положение.

При увеличении концентрации тех же кислот, применяемых в каче стве добавок, при неизменной плотности тока, изменение катодного по тенциала меди возрастает п кривой, аналогичной изотерм адсорбции. Эти кривые, полу ченные для уксусной и пропис новой кислот при плотност тока 0,71 мА/см², представлен на фиг. 3. Наряду с ними при водятся кривые *3* и *4*, измерен ные для тех же кислот пр плотности тока 7,1 мА/см² Сравнение кривых *1* и *3*, а так же *2* и *4* отчетливо показывает что то же самое количеств уксусной или пропионовой кис лоты, внесенное в качестве до бавок, вызывает тем больши сдвиг катодного потенциал меди, чем выше плотность ток на катоде. Следовательно, увеличением плотности тока ад сорбция упомянутых кислот н поверхности катода увеличи вается. Это явление установлен также для масляной, валериа новой, щавелевой, малоново и янтарной кислот на медны катодах; оно, по всей вероят ности, зависит от увеличени истинной поверхности катод и роста на нем числа активны центров при прохождении более сильных токов.



Фиг. 3. Величина изменения потенциала осаждения меди в зависимости от количества уксусной и пропионовой кислот, вносимых в качестве добавок в подкисленный раствор сернокислой меди: *1* — с добавкой уксусной кислоты; *2* — с добавкой пропионовой кислоты при плотности тока в 0,71 мА/см²; кривые *3* и *4* являются аналогичными кривыми, установленными при плотности тока в 7,1 мА/см²

Как уже упоминалось, при введении органических кислот жирног ряда в качестве добавок скачок катодного потенциала ΔE при неизменно



Фиг. 4. Величина изменения потенциала осаждения меди в зависимости от количества малоновой и янтарной кислот, вносимых в качестве добавок в электролит, при плотности тока в 3,7 мА/см²: *1* — с добавкой малоновой кислоты; *2* — с добавкой янтарной кислоты

плотности тока увеличивается вместе с ростом числа углеродных атомо в гомологическом ряду. Это непосредственно выявляется при сопоставле нии кривых, приведенных на фиг. 2—4. Кривые на фиг. 4 представляю

изменение катодного потенциала в зависимости от концентрации прибавленных дикарбоновых кислот — малоновой (1) и янтарной (2) при постоянной плотности тока в 3,7 мА/см². Из фиг. 4 видно, что активность добавок является не только функцией числа атомов углерода в гомологическом ряду, но также сильно зависит от числа полярных групп в молекуле. Это со всей очевидностью подтверждают также данные, приведенные в таблице, которые выражают количества уксусной, пропионовой, малоновой и янтарной кислот в мМ/л, необходимые для повышения катодного потенциала меди ΔE на 2; 4 и 5,5 mV при неизменной плотности тока в 3,7 мА/см².

Таблица

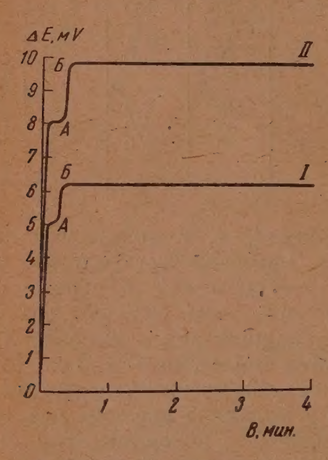
Количества кислот, необходимые для изменения потенциала меди в 2; 4 и 5,5 mV

Δ в mV	Концентрация кислот в мМ/л			
	уксусной	пропионовой	малоновой	янтарной
—2	15	2,6	1,2	0,8
—4	35	8,0	2,4	1,5
—5,5	50	13,0	3,3	2,25

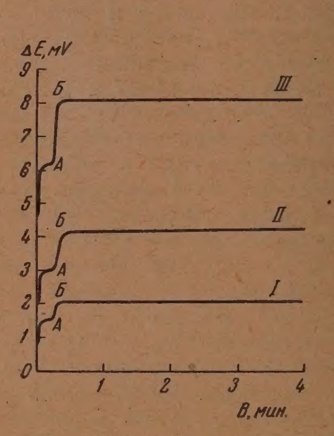
При сравнении числовых величин, представленных в таблице, а также на фиг. 3—4, нетрудно заметить, что для получения одинакового эффекта, т. е. повышения катодной поляризации на ту же величину в пределах восходящей части кривой $E — C$, органические кислоты располагаются в строго определенный ряд: чем длиннее цепь гомолога, тем меньше его концентрация, вызывающая катодное перенапряжение одинаковой величины. Кроме того, дикарбоновые кислоты примерно от 3,5 до 15 раз активнее монокарбоновых кислот с тем же самым числом углеродных атомов в молекуле. Следовательно, наличие в молекуле кислоты еще одной карбоксильной группы значительно повышает ее поверхностную активность в данных условиях. Сопоставляя концентрацию для одного члена гомологического ряда c_n с концентрацией следующего члена c_{n+1}, вызывающей сдвиг катодного потенциала на ту же самую величину, при одинаковой плотности тока, получаем соотношение $\frac{c_n}{c_{n+1}}$, лежащее в пределах 1,9—5,8 для монокарбоновых кислот и 1,50—1,75 — для дикарбоновых кислот. Таким образом, при малых концентрациях органических кислот, применяемых в качестве добавок, за исключением первых их членов (муравьиная и щавелевая кислоты), и небольших плотностях тока можно говорить о приближенном применении правила Траубе к изменениям катодного потенциала выделения ионов меди из кислых растворов. Это еще лишний раз подтверждает взаимосвязь разности потенциалов между металлом и раствором с адсорбционными явлениями в пограничном слое, теорию которой успешно развивает Фрумкин.

Следует отметить, что дикарбоновые кислоты отличаются от монокарбоновых не только степенью своей активности, но также и характером своего действия на скорость изменения потенциала катода. Это со всей очевидностью выявляется при снятии осцилограмм, показывающих изменение потенциала с течением времени после прибавления изучаемых примесей. Несколько таких осциллограмм приводится на фиг. 5 и 6. На фиг. 5 представлены кривые, отображающие скорость изменения катодного потенциала меди ΔE после внесения в электролит 3,76 и 7,52 мМ/л малоновой кислоты при плотности тока в 3,7 мА/см², а на фиг. 6 приведены аналогичные кривые, показывающие изменение потенциала после прибавления 0,81, 1,64 и 3,29 мМ/л янтарной кислоты при той же самой плотности тока на катоде, причем нулевому значению на оси абсцисс, как и в предыдущих фигурах, соответствует потенциал катода при данной плотности тока в отсутствие добавок органических кислот в электролите. Изменение катодного потенциала всюду происходит в сторону увеличения его отрицательного значения.

Как видно из приведенных кривых, уже в начале первой минуты посл внесения в электролит добавок дикарбоновых кислот, при перемешивани электролита со скоростью 200 об/мин., получаются один за другим дв скачка катодного потенциала. Высота этих скачков зависит от количеств прибавленной кислоты. Чем больше концентрация малоновой или янтар ной кислоты в электролите при заданной плотности тока, тем выше пер вый скачок потенциала *А* и тем больше расстояние между обоими скач ками *АБ*. Следует отметить, что для монокарбоновых кислот аналогичны двух скачков не наблюдается. После первого скачка кривая ΔE — вре мя круто загибает и все время идет параллельно оси абсцисс.



Фиг. 5. Скорость изменения потенциала осаждения меди после внесения в электролит малоновой кислоты, при плотности тока на катоде в 3,7 мА/см²: *I* — 3,76 мМ/л; *II* — 7,52 мМ/л



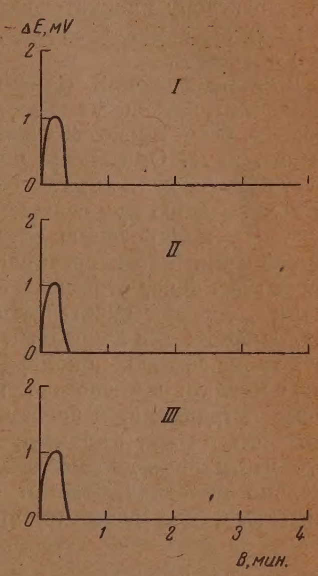
Фиг. 6. Скорость изменения потенциала осаждения меди после внесения в электролит янтарной кислоты, при плотности тока в 3,7 мА/см²: *I* — 0,81 мМ/л; *II* — 1,64 мМ/л; *III* — 3,29 мМ/л

Это новое интересное явление, обнаруженное с дикарбоновыми кисло тами, явно указывает на определенную взаимосвязь между изменение катодной поляризации и специфической структурой применяемых до бавок. Оно пока не может быть объяснено иначе, чем своеобразным хо дом адсорбции молекул с двумя полярными группами. Можно предпо лагать, что вначале адсорбированные на поверхности катода молекул дикарбоновой кислоты ориентированы только одной карбоксильной груп ной по направлению к поверхности. После некоторого, довольно коротког промежутка времени происходит перегруппировка молекул в адсорб ционной пленке и с поверхностью металла более прочно связывается друга карбоксильная группа. Вследствие этого то же самое число адсорбирован ных молекул кислоты лучше заполняет поверхность металла и вызывае второй резкий скачок потенциала на катоде.

Добавки низких органических кислот действуют на серебряные ка тоды в том же самом направлении, как и на медные, т. е. вызывают по вышение потенциала поляризации. Для проведения опытов с серебря ными катодами применялись платиновые электроды, покрытые электро литически плотным слоем серебра из цианистых растворов. Измерени поляризации проводились в 0,5 *N* растворе азотнокислого серебра. Н фиг. 7 представлены осциллограммы, показывающие скорость изменени поляризации при внесении в электролит определенных количеств уксус ной (*I*), пропионовой (*II*) и масляной кислот (*III*) и сохранении постоян

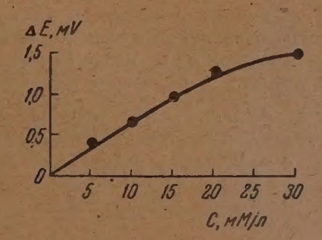
ной плотности тока 3 мА/см². Количества прибавляемых кислот были подобраны так, чтобы вызвать изменение катодного потенциала примерно на ту же самую величину. Кривые показывают, что вслед за введением добавки получается скачкообразный подъем поляризации, за которым скоро следует ее падение до первоначальной величины. Это явление, не наблюдаемое при работе с другими металлами, вполне соответствует установленному Ваграмяном пассивированию кристаллов серебра при его электроосаждении [16]. Оно еще раз подтверждает выясненные им причины возникновения пассивации.

При рассмотрении кривых, представленных на фиг. 7, нетрудно заметить, что отношения концентраций кислот, вызывающие первоначальный скачок потенциала поляризации на ту же самую величину при неизменной плотности тока, как и для меди, подчиняются правилу Траубе. Кроме того, рост первоначального изменения потенциала при увеличении количества прибавляемой кислоты и сохранении постоянной плотности тока выражается кривой, аналогичной изотерме адсорбции. Пример этого рода кривой, установленной для пропионовой кислоты при плотности тока в 1,43 мА/см², приведен на фиг. 8.



Фиг. 7. Величина и скорость изменения потенциала осаждения серебра при добавлении органических кислот в электролит: *I* — 12,72 мМ/л уксусной кислоты; *II* — 4,02 мМ/л пропионовой кислоты; *III* — 1,5 мМ/л масляной кислоты. Плотность тока равна 3,0 мА/см²

Приведенные опыты показывают, что характер действия тех же самых добавок на поляризацию медных и серебряных катодов является неодинаковым. Эта разница еще ярче проявляется при исследовании катодной поляризации цинка и никеля. Добавки низших органических кислот к 1 *N* раствору сернокислого цинка и к 1 *N* раствору хлористого никеля не повышают катодной поляризации цинка и никеля, а значительно их снижают. Относительно больше снижают поляризацию при катодном осаждении цинка выше стоящие в гомологическом ряду кислоты. Например, при малых плотностях катодного тока добавка масляной кислоты снижает поляризацию при осаждении цинка примерно в два раза больше, чем добавка того же количества уксусной кислоты. Следует отметить, что при введении низших органических кислот в раствор сернокислого цинка заметно

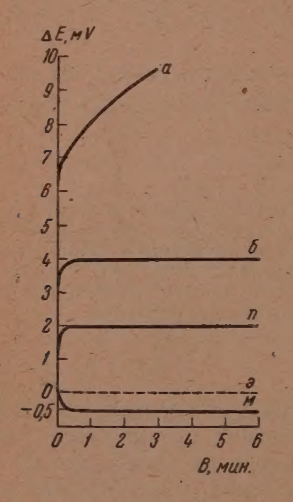


Фиг. 8. Рост первоначального скачка потенциала осаждения серебра с увеличением концентрации пропионовой кислоты, прибавляемой к электролиту при плотности катодного тока в 1,43 мА/см²

понижается pH электролита и на катоде вместе с цинком начинается заметное выделение водорода. Сопровождающий процесс выделения водорода и небольшие сравнительно эффекты изменения потенциала не дают возможности точно определить какие-либо количественные закономерности, аналогичные установленным на медных и серебряных катодах.

Сопутствующее основному процессу выделение водорода еще больше искажает общую картину явлений при работе с никелевыми катодами. На никелевых катодах не удалось обнаружить никакого специфического действия добавляемых кислот. Каждая кислота снижает катодную поляризацию никеля примерно пропорционально уменьшению pH раствора. Например, добавки хлористоводородной кислоты и пропионовой кислоты к 1 *N* раствору хлористого никеля снижают поляризацию никеля примерно на ту же самую величину, если pH электролитов доведены до одинакового значения.

Для преодоления осложнений, вызванных выделением водорода на цинковых и никелевых катодах при применении низших кислот в качестве добавок, были проведены опыты с добавками низших алкоголей алифатического ряда. Оказалось, что примеси метилового, этилового, пропилового, бутилового и амилового алкоголей не проявляют никакого действия на поляризацию при осаждении серебра и никеля при любых плотностях тока. На поляризацию медных катодов они действуют в том же самом направлении как и органические кислоты, т. е. делают потенциал выделения меди более отрицательным. Хотя сдвиг потенциала меди при добавлении алкоголей к раствору получается меньший, чем при добавлении кислот, однако и для алкоголей, за исключением метилового, удалось установить те же самые закономерности изменения поляризации, как и для кислот, а именно: применимость правила Траубе и возможность описания изменений потенциала, в зависимости от концентрации добавок при низких плотностях тока, кривыми, аналогичными изотермам адсорбции. Ввиду того что кривые для медных катодов, полученные с алкоголями, принципиально не отличаются от соответствующих кривых, установленных с кислотами, они здесь не приводятся.

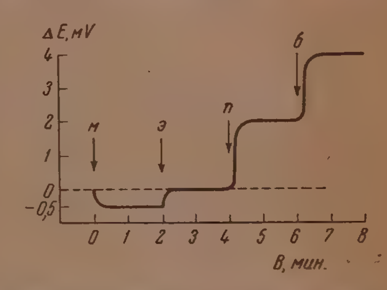


Фиг. 9. Величина и скорость изменения потенциала осаждения цинка после внесения в электролит в качестве добавок алкоголей: *м* — 1*N* ZnSO + 65 мМ/л CH_3OH; *э* — 1*N* $ZnSO_4$ + 65 мМ/л CH_3CH_2OH; *п*—1 *N* $ZnSO_4$ + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2OH$; *б* — 1*N*$ZnSO_4$ + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$; *а* — 1*N* $ZnSO_4$ + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$. Плотность тока 5,7 мА/см^2

Близкие по своему характеру результаты получены с цинком. На фиг. 9 представлены кривые, выражающие величину и скорость изменения катодного потенциала цинка после внесения в 1 *N* раствор сернокислого цинка 65 мМ/л указанных алкоголей при постоянной плотности тока. Здесь, как и в предыдущих рисунках, нулевая линия означает потенциал поляризации цинка в чистом растворе $ZnSO_4$ без добавок, при плотности

тока в 5,7 мА/см². Как видно из чертежа, добавки пропилового, бутилового и амилового алкоголей заметно повышают поляризацию при осаждении цинка. Активность выше стоящего в гомологическом ряду алкоголя примерно в 2—2,5 раза больше ниже стоящего алкоголя при данной плотности тока. Исключение составляют первые члены ряда — метиловый и этиловый алкоголь. Первый из них примерно на 0,5 mV понижает поляризацию, а второй не проявляет никакого действия. Отличный от других ход кривой амилового алкоголя, повидимому, зависит от его малой растворимости в воде и водных растворах.

Интересно отметить, что при последовательном внесении одного за другим алкоголей в ту же самую порцию раствора сернокислого цинка происходит ступенчатое изменение потенциала. Прибавление определенного количества выше стоящего в гомологическом ряду алкоголя вызывает изменение потенциала, величина которого не зависит от присутствия в растворе добавки ниже стоящего алкоголя. Это показывает кривая, пред-



Фиг. 10. Изменение потенциала осаждения цинка при последовательном прибавлении одного за другим алкоголей в тот же самый электролит: *м* — 65 мМ/л CH_3OH; *э* — 65 мМ/л CH_3OH + 65 мМ/л CH_3CH_2OH; *п* — 65 мМ/л CH_3OH + 65 мМ/л CH_3CH_2OH + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2OH$; *б* — 65 мМ/л CH_3OH + 65 мМ/л CH_3CH_2OH + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2OH$ + 65 мМ/л $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

ставленная на фиг. 10, где в точке *м* добавлено к раствору 65 мМ/л метилового алкоголя, спустя 2 мин. в тот же самый раствор внесено 65 мМ/л этилового алкоголя, по истечении 4 мин. добавлено 65 мМ/л пропилового алкоголя и спустя 6 мин., внесено еще 65 мМ/л бутилового алкоголя. Плотность тока во время всего опыта поддерживалась постоянной, равной 5,7 мА/см². Это интересное явление явно указывает на вытеснение одного алкоголя другим, выше стоящим в гомологическом ряду, с поверхности электрода, так как высшие алкоголи являются поверхностно более активными и прочнее адсорбируются на поверхности металла.

ВЫВОДЫ

1. Разработан компенсационно-осциллографический метод для измерения величины и скорости изменений поляризации при введении в электролит разных примесей во время электролиза. Этим методом исследовано влияние простых органических веществ (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, н.валериановой, щавелевой, малоновой и янтарной кислот и метилового, этилового, н.пропилового, н.бутилового и н.амилового алкоголей), вносимых в качестве добавок, на катодную поляризацию при осаждении меди, серебра, цинка и никеля в пределах плотности тока от 1 до 10 мА/см².

2. Установлено, что рост катодной поляризации при осаждении меди при увеличении концентрации кислот и алкоголей, прибавляемых к электролиту в качестве добавок при постоянной плотности тока, не превышающей 10 мА/см², происходит по кривой, аналогичной изотерме адсорбции. Абсолютные величины сдвига катодного потенциала, вызываемые внесением в электролит определенных количеств кислот и алкоголей того же самого гомологического ряда, подчиняются правилу Траубе. Те же самые закономерности установлены на серебряных катодах, подвергаемых действию низших органических кислот, и на цинковых катодах под влиянием низших первичных алкоголей, за исключением метилового и этилового.

Примеси органических кислот вызывают только временное изменение потенциала при осаждении серебра вслед за их внесением. Этот скачок уже в первой половине минуты после прибавления кислоты к электролиту резко падает до нуля, т. е. потенциал возвращается до первоначального значения.

3. Обнаружено, что примеси первых членов гомологического ряда дикарбоновых кислот к подкисленному раствору сернокислой меди вызывают двойной скачок катодной поляризации меди, который происходит во время первых 10—15 сек. после прибавления кислоты. Предполагается, что это новое явление связано со специфическим ходом адсорбции дикарбоновых кислот на поверхности металла, а именно, что одна и другая карбоксильные группы кислот неодновременно прочно связываются с поверхностью металла.

Институт химии и химической технологии
Академии наук Лит.ССР

Поступило
16.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Senn, Z. Elektrochem. **11**, 229 (1905).
2. A. Sieverts u. W. Wippelmann, Z. anorg. Chem. **91**, 1, 32 (1912).
3. Н. А. Изгарышев, П. С. Титов и К. С. Пономарева, ЖРХО **49**, 573 (1917).
4. Н. А. Изгарышев, П. С. Титов и Д. В. Степанов, ЖРХО **49**, 579 (1917).
5. Н. А. Изгарышев и Д. В. Степанов, ЖРХО **50**, 236 (1918).
6. М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. Сотникова, ЖОХ **9**, 1412 (1939).
7. М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова, ЖФХ **21**, 219 (1947).
8. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ЖФХ **22**, 805 (1948); **23**, 209 (1949); **26**, 730 (1952); **26**, 737 (1952).
9. В. Сотникова и М. А. Лошкарев, ЖОХ **20**, 755 (1950).
10. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, М., 1950.
11. А. Н. Фрумкин, Сб. Химического института им. Л. Я. Карпова, № 5, 3 (1926).
12. А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа, ЖФХ **13**, 932 (1939).
13. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **23**, 819 (1949).
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
15. А. Н. Фрумкин, ДАН **95**, 373 (1952).
16. Н. Т. Ваграмян, ЖФХ **14**, 1130 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и М. С. СТАХАНОВА

ТЕРМОХИМИЯ И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

СООБЩЕНИЕ 7. ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОЙ (ОСНОВНОЙ) ГРУППЫ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА

ВВЕДЕНИЕ

В одном из предыдущих сообщений было рассмотрено применение правила термохимической логарифмики [1] к оксалатам щелочно-земельных металлов [2]. Настоящая работа содержит развитие исследования применительно к карбонатам тех же элементов, ввиду особой практической и теоретической важности названных объектов для металлургии, химии строительных материалов и геохимии. В эту работу включены частично результаты не только калориметрических измерений, но и ранее выполненных нами при помощи других методов определений термодинамических констант карбонатов бериллия [3] и стронция [4, 5]. Критически проведенная систематизация экспериментальных данных позволила представить сводку по термодинамике вышеупомянутых карбонатов, а также дать обобщения полученных констант в свете правила термохимической логарифмики и сделать ряд выводов о свойствах карбонат-иона.

Термодинамика щелочно-земельных карбонатов разрабатывалась многими исследователями, но в большинстве случаев измерения велись с недостаточной точностью, вследствие чего имели место не только существенные расхождения результатов однотипных работ, но и необъяснимые расхождения между калориметрическими и высокотемпературными определениями термодинамических констант. Об этом свидетельствует (снабженная подробной библиографией) монография Келли и Андерсона [6]. Со времени издания названного труда в этой области не произошло существенных изменений, что делало не только желательной, но и необходимой постановку настоящего исследования.

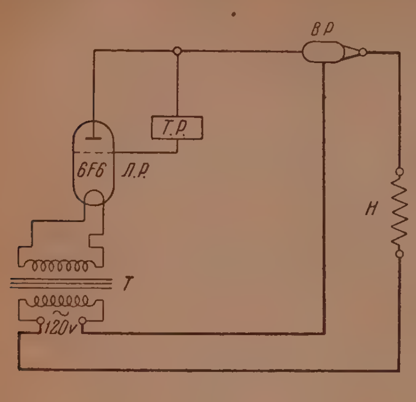
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

1. Методика исследования

Для определения теплот образования изучались тепловые эффекты растворения мелкокристаллических (синтетических) $MgCO_3$ и $BaCO_3$ в 1 *M* растворе HCl при 25°. Соляная кислота предварительно насыщалась углекислотой под атмосферным давлением. Поправка на испарение воды производилась так же, как и в работе Капустинского и Дезидерьевой [4]. При исследовании $MgCO_3$ особо определялась теплота растворения MgO в HCl.

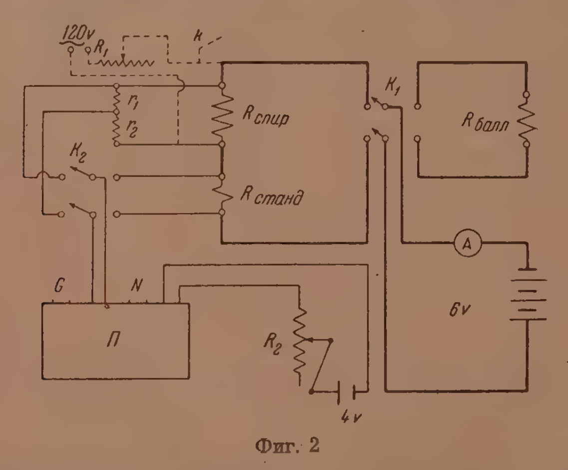
В калориметр, ранее описанный Капустинским и Клокман [7], были внесены следующие изменения. Для термостатирования применялась водяная оболочка Бозе, снабжаемая при помощи циркуляционной турбины водой из находящегося рядом термостата. Температура термостата поддерживалась равной $25 \pm 0{,}005°$. Ток (120 V) поступал (фиг. 1) на нагревательную спираль термостата *H*; в цепь последовательно включалось

вакуумное реле BP. Обмотка последнего была соединена с лампой 6-F-6 электронного реле, цепь накала которой питалась понижающим трансформатором T, цепь анода — от сети 120 V. При нормальной эмиссии вакуумное реле было включено. При замыкании же контакта терморегулятора TP (25°) цепь лампы укорачивалась, усиление эмиссии вело к усилению тока в последовательно подключенной обмотке вакуумного реле, что вызывало нарушение контакта в главной цепи и выключению нагревательной спирали. Снижение температуры приводило к размыканию цепи, работающей через терморегулятор, и, следовательно, к возобновлению нагревания. Поскольку сила тока в цепи анод — сетка не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ А, устранялась возможность обгорания контактов и порчи терморегулятора.



Фиг. 1

Калориметр представлял собой стакан стекла пирекс объемом 0,45 л, закрывавшийся эбонитовой крышкой, через которую проходили термометр Бекмана, пропеллерная стеклянная мешалка, вводы ртутной спирали Вревского, стеклянная трубка с шариком на конце, содержащим навеску вещества, и тонкой пробиркой для введения, в случае надобности, охлаждающей смеси. Для измерения энергии, вводимой при определении теплоемкости раствора, служила потенциометрическая схема, позволяющая в интервалах отсчетов главного периода попеременно измерять напряжение на концах делителя и эталонного сопротивления. Электроизмерительная схема (фиг. 2) состояла из потенциометра Рапса $П$, нормаль-



Фиг. 2

ного элемента Вестона N, стандартного сопротивления «эталон» на 1 ом $R_{станд.}$, магазина сопротивлений r_1, r_2, зеркального гальванометра G чувствительностью в 10^{-9} А. В схеме указаны также нагреватель калориметра $R_{спир.}$, балластное сопротивление $R_{балл}$, реостаты R_1, R_2, амперметр A, ключ и переключатели k, k_1, k_2 и батарея свинцовых аккумуляторов (6 V). Сила тока и напряжение измерялись с точностью до 0,0001 А и 0,0001 V при общих эффектах порядка 0,8 А и 0,5 V.

Температура отсчитывалась по (компарированному паспортизованному в ВИМС'е) термометру Бекмана при помощи катетометра с точностью

$\pm 0{,}001°$ при подъеме порядка 0,4°; время — с точностью до 0,1 сек. при длительности 3—4 мин. Все электроизмерительные приборы перед началом работы проверялись в Комитете по делам мер и измерительных приборов и были снабжены паспортом. Секундомер выверялся по сигналам точного времени; его включение осуществлялось по обычной ключевой схеме [8]. Режим работы установки и внесение поправок на радиацию, равно как и вычислительная часть, описаны в литературе [7, 8, 9].

Калибрирование установки производилось по электрическому методу и по теплоте растворения хлорида калия. По окончании опыта температура калориметра доводилась до начальной и проводилось определение водяного эквивалента системы в условиях, близких к имевшим место при определении теплот растворения. Точность определений (теплот растворения), с учетом характеристик применявшихся нами приборов, количества выделенного тепла и навески реагентов, находилась в пределах от 0,6 до 1,6% (в работе с MgO и $MgCO_3$) и 3% (с $BaCO_3$).

Особое место занимает термическое исследование карбоната бериллия, описанное нами ранее [3] и приводимое в результативной форме в настоящей статье. Как это бывает обычно в исследовании равновесий диссоциации, точный учет всех факторов не является возможным, а между тем калориметрические измерения в этом случае неосуществимы. Однако мы считаем необходимым дополнительно указать здесь аргументы в пользу надежности ранее проведенного нами исследования: а) удовлетворительное соблюдение линейной зависимости $\lg K$ от $1/T$; б) воспроизводимость результатов при подходе к равновесию как со стороны низких, так и высоких температур; в) независимость результатов от степени восстановления навески, говорящее об отсутствии твердых растворов, и, наконец, г) кристалличность вещества, подтвержденная как микроскопическим путем, так и рентгеноскопическим (фиг. 3). То же может быть сказано и об исследовании $SrCO_3$. Приближенная оценка в обоих случаях дает точность определения теплот диссоциации 5—7%.

2. Исходные вещества

а) Углекислый бериллий. Краткое изложение исследования углекислого бериллия уже было нами опубликовано [3]. Здесь мы ограничимся только приведением рентгенограммы (фиг. 3), свидетельствующей о кристалличности использованного объекта.

б) Углекислый магний. Попытка использовать в качестве исходного вещества природный магнезит саткинского месторождения не привела к успеху, так как он не является достаточно реакционноспособным и, кроме того, содержит по данным анализа, даже в самых чистых образцах, некоторое количество пирита.

Кристаллический, реакционноспособный, свободный от основных солей карбонат магния был получен нами двумя путями, приводившими к одному и тому же результату.

1) Сливали растворы х. ч. сульфата магния и х. ч. карбоната натрия при 80—100°. Полученный аморфный осадок несколько раз промывался на фильтре горячей водой, отсасывался и высушивался. Сухой осадок смешивался в равных объемных отношениях с мочевиной и нагревался при 140—145° в фарфоровом тигле в течение 2 час. При нагревании с мочевиной аморфный осадок основной соли превращался в кристаллический. Остатки гигроскопической воды вступали в реакцию с мочевиной. По охлаждении спекшаяся масса измельчалась и многократно декантировалась для удаления мочевины и отмучивания незакристаллизовавшегося карбоната. После промывания осадок высушивался при 100°.

2) Основной карбонат, полученный также взаимодействием кипящего раствора сульфата магния с содой, просушивался, а затем нагревался в токе сухого и чистого углекислого газа при 150° в течение 5 час. После

охлаждения в атмосфере углекислого газа карбонат промывался декантированием, а затем высушивался в той же установке в токе CO_2 при 150° до постоянного веса. Кристаллическая природа полученного этими путями вещества отчетливо устанавливалась как микроскопическим рассмотрением, так и рентгенограммой (фиг. 4). Чистота препарата, по данным анализа, составила 99,7%.

в) Окись магния. Имеющаяся в нашем распоряжении окись магния (Кальбаум) была подвергнута анализу на содержание в ней карбоната и влаги. Нагреванием двух параллельных навесок при 1100° было установлено наличие 12,3% летучих примесей (карбоната, разлагающегося при нагревании и влаги). Поэтому для термохимических опытов мы пользовались прокаленной окисью, не потерявшей, однако, своей реакционной способности. Определение магния в прокаленной навеске производилось пирофосфатным методом. Полученные результаты (60,4% магния в MgO, теорет. 60,3%) дали уверенность в высокой чистоте исходного вещества.

г) Углекислый стронций. Приготовление и анализы препарата были описаны ранее [4].

д) Углекислый барий. Безводный, кристаллический карбонат бария получался взаимодействием растворов соответствующего хлорида и углекислого калия (х. ч. перекристаллизованные) при 80—100°. Полученный осадок выдерживался при той же температуре в течение нескольких часов для укрупнения кристаллов и промывался на фильтре из пористого стекла. Промывные воды контролировались на содержание хлор-иона. После промывания осадок высушивался при 150—160°. Определение бария производилось в виде сульфата. Чистота препарата — 99,6%.

е) Вода и соляная кислота. Вода — бидестиллат применялась нами и в синтезах и в калориметрии. Соляная кислота (1*N*) насыщалась медленным током хорошо очищенного углекислого газа в течение 14—16 час. Перед каждым опытом необходимое количество этой кислоты вторично насыщалось CO_2 (2—2,5 часа) при 25°. Для контроля полноты насыщения небольшая проба кислоты оттитровывалась раствором щелочи.

3. Результаты калориметрических определений

Ниже, в табл. 1, суммированы результаты опытов с карбонатами магния и бария.

Приведенные данные отвечают реакциям:

$$MgCO_{3\,(тв.)} + 2HCl_{(1:55)} = MgCl_{2\,(1:2000)} + H_2O_{(ж)} + CO_{2\,(газ)} + 12\,800 \pm 200 \text{ кал.} \quad (1)$$

$$BaCO_{3\,(тв.)} + 2HCl_{(1:55)} = BaCl_{2\,(1:1200)} + H_2O_{(ж)} + CO_{2\,(газ)} + 3370 \pm 110 \text{ кал.} \quad (2)$$

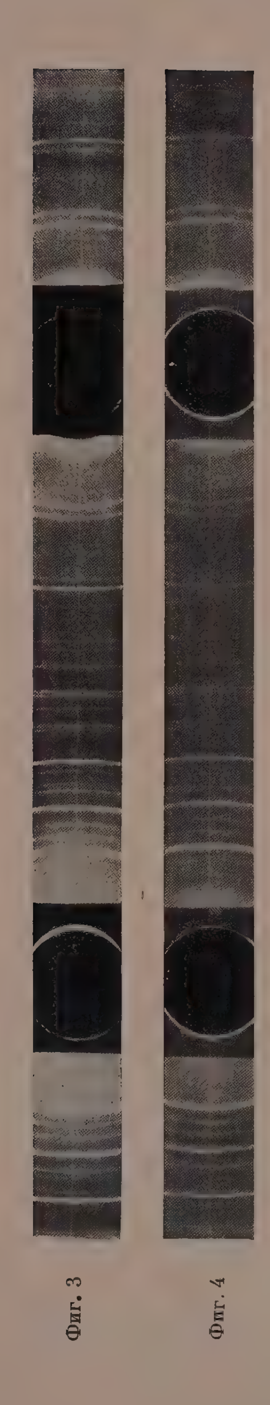
Для вычисления теплот образования карбонатов суммируем теплоты образования ингредиентов каждой системы [13] с наблюдаемыми нами эффектами:

$$\Delta H^{\circ}_{MgCO_3\,(тв.)} = \Delta H^{\circ}_{MgCl_2\,(1:2000)} + \Delta H^{\circ}_{H_2O\,(ж)} + \Delta H^{\circ}_{CO_2\,(газ)} - 2\Delta H^{\circ}_{HCl\,(1:55)} - \Delta H,$$

$$\Delta H^{\circ}_{MgCO_3\,(тв.)} = -260{,}4 \text{ ккал/мол.} \quad (3)$$

$$\Delta H^{\circ}_{BaCO_3\,(тв.)} = \Delta H^{\circ}_{BaCl_2\,(1:1200)} + \Delta H^{\circ}_{H_2O\,(ж)} + \Delta H^{\circ}_{CO_2\,(газ)} - 2\Delta H^{\circ}_{HCl\,(1:55)} - \Delta H,$$

$$\Delta H^{\circ}_{BaCO_2\,(тв.)} = -287{,}3 \text{ ккал/мол.} \quad (4)$$



Фиг. 3

Фиг. 4

Таблица 1

Теплоты растворения карбонатов в 1 *M* HCl при 25° (с поправкой на испарение воды) в кал/мол.

Вес в г	Вес H_2O в г	Δt_1 (растворение карбоната)	Поправка на радиацию в %	Δt_2 (определение теплового эквивалента системы)	Поправка на радиацию в %	Тепловой эквивалент системы в кал/град.	Теплота растворения в кал/мол.
			Углекислый магний				
$MgCO_3$							
0,9640	400,10	0,344	1,25	0,351	1,3	422,5	12 840
1,0290	400,00	0,370	2,1	0,386	6,9	415,8	12 760
1,0240	400,09	0,370	6,0	0,350	4,1	418,6	12 820
1,0265	400,38	0,356	3,4	0,318	0,8	427,8	12 610
0,9445	400,25	0,341	3,3	0,240	5,0	425,4	13 000
0,9498	400,00	0,340	1,6	0,338	0,5	418,3	12 730
			Среднее 12 800 ± 200 кал (± 1,6%)				
			Углекислый барий				
$BaCO_3$							
3,5041	400,51	0,144	3,3	0,358	3,4	413,6	3440
3,4822	400,85	0,136	0,51	0,463	1,46	415,7	3290
3,6378	400,62	0,151	0,86	0,197	0,3	414,3	3480
3,5013	400,72	0,144	0,4	0,194	0	414,0	3440
3,1980	399,25	0,128	1,9	0,101	5,3	402,4	3270
3,3650	401,35	0,133	0,7	0,218	0	419,7	3350
3,2591	400,99	0,128	1,6	0,279	0	417,7	3320
			Среднее 3370 ± 110 кал (± 3%)				

Рассмотрение погрешностей определений теплот образования компонентов реакции дает возможность принять за границы точности исследований теплот образования карбонатов 0,3—0,4%, что дает колебания в указанных величинах около одной большой калории.

Одной из задач настоящего исследования было установление теплоты диссоциации карбонатов на MeO и CO_2, для чего, кроме вышеприведенных данных, требуется знание либо теплоты образования окиси металла, либо теплоты его растворения в HCl. Поскольку среди исследованных нами объектов особенно важным для техники является $MgCO_3$, мы поставили определения теплоты растворения MgO в соляной кислоте, соблюдая условия, близкие к имевшим место в опытах с растворением $MgCO_3$. Это приводит к наиболее точным результатам, так как суммирование теплот последних двух процессов непосредственно дает теплоту диссоциации.

Навеска окиси была подобрана такой, чтобы концентрация хлорида магния в растворе соответствовала концентрации его при растворении карбоната (1 : 2000). Техника проведения калориметрического опыта ничем не отличалась от ранее изложенной. Ниже, в табл. 2, приводятся результаты опытов.

Найденная нами величина в пределах точности нашей работы (±0,6%) совпадает с результатами ранее произведенных исследований данного объекта Джиаке и Арчибальд [10] (36490 кал/мол. для тех же разбавлений). Отметим также работу Алентьева [11], развившего термохимический метод оценки природных карбонатов.

Имея в распоряжении теплоту реакции

$$MgO_{(тв.)} + 2HCl_{(1:55)} = MgCl_{2\,(1:2000)} + H_2O_{(ж)} + 36\,320 \pm 230 \text{ кал.}, \quad (5)$$

Таблица 2

Теплота растворения окиси магния в 1 M HCl при 25°

Вес MgO в г	Вес HCl в г	Δt_1 (растворение окиси)	Поправка на радиацию в %	Δt_2 (определение теплового эквивалента системы)	Поправка на радиацию в %	Тепловой эквивалент системы в кал/град.	Теплота растворения MgO в кал/мол.
0,3814	401,15	0,812	1,03	0,778	4,9	422,8	36 320
0,4029	400,02	0,861	0,36	0,799	1,17	422,5	36 410
0,3920	400,07	0,847	2,8	0,754	5,6	419,7	36 560
0,3880	400,06	0,828	0,24	0,769	2,3	420,6	36 190
0,4027	403,51	0,884	1,5	0,808	3,8	427,6	36 140

Среднее 36320 ± 230 кал (± 0,6)

можем получить, суммируя это уравнение с уравнением (1), теплоту реакции

$$MgCO_{3\,(\text{тв.})} = MgO_{(\text{тв.})} + CO_{2\,(\text{газ})} + 23\,520 \text{ кал.} \qquad (6)$$

Аналогичный расчет для теплоты диссоциации $BaCO_3$, с учетом литературных данных по $\Delta H^\circ_{CO_2}$ и ΔH°_{BaO} [14], дает:

$$BaCO_{3\,(\text{тв.})} = BaO_{(\text{тв.})} + CO_{2\,(\text{газ})} + 61\,000 \text{ кал.} \qquad (7)$$

Эти константы включены в табл. 3.

4. Результаты исследования термической диссоциации

В настоящей статье уже приводился ряд соображений, дополняющих ранее опубликованную нами работу по исследованию термической диссоциации углекислого бериллия [3]. Мы принимали в ней, согласно прежним сводкам, $\Delta H^\circ_{BeO} = 135$ ккал. Недавно Косгров и Снайдер [12] прямым путем определили теплоту образования BeO с точностью до $\pm 0,1$ ккал. При помощи этой величины (143,3 ккал) и теплоты образования CO_2 (94,030 ккал) мы получаем по нашим экспериментальным данным [3]:

$$Be_{(\text{тв.})} + C_{(\text{граф}).} + {}^3/_2\, O_{2\,(\text{газ})} = BeCO_{3\,(\text{тв.})}, \quad \Delta H^\circ_{BeCO_3} = -243 \text{ ккал/мол.} \qquad (8)$$

Приводимая оценка имеет экстраполяционный характер, так как $BeCO_3$ может существовать в чистом виде только при температуре выше стандартной. Поэтому в дальнейших сводках (табл. 3 и 4) эти величины заключены в скобки.

Подробнее следует остановиться на равновесии диссоциации углекислого стронция. За время, прошедшее с появления нашей работы [5], Ландер [15] исследовал ту же систему. Ничего нового им не было добавлено в части термической диссоциации. Однако Ландер впервые исследовал теплоемкость карбоната стронция:

$$C_p = 21,42 + 8,56 \cdot 10^{-3}\, T - 3,396 \cdot 10^5\, T^{-2}.$$

Значения Σ-функций [16, 17], рассчитанные с использованием приведенного уравнения, и наших прежних данных по P_{CO_2}, несколько расходятся (например $\Sigma=13,0$ [5] и $\Sigma=15,6$ [15] для 850°), но практически эта разность мало меняет конечный результат величин ΔF_{298} и ΔH_{298}. По существу, работа Ландера воспроизводит наше исследование.

Следовательно, значения $\Delta H_0 = -53\,885$ кал и $I = 32,06$ кал / мол. град, полученные нами методом Σ-функции [5], можно непосредственно использовать для вычисления ΔF_{298}. Однако мы предпочли сначала рас-

смотреть еще один из способов вычисления ΔH_0 и I — при помощи стандартных энтропий реагентов [13]. В этом случае получаем $\Delta H_0 = -58\,125$ кал, $I = 35{,}60$ кал / мол. град. Не отдавая предпочтения ни первому, ни второму методу и беря среднее, находим $\Delta H_0 = -56\,000$ кал; $I = 33{,}83$ кал / мол. град., что по подстановке в обычные уравнения зависимости ΔF и ΔH от температуры дает для стандартных условий $\Delta F_{298} = -43\,520$ кал и $\Delta H_{298} = -55\,710$ кал.

Полученные величины, рассчитанные нами из исследований равновесия при высоких температурах, удовлетворительно совпадают с ранее найденными калориметрическим путем [$\Delta F_{298} = -43\,900$ кал и $\Delta H_{298} = -56\,100$ кал [4]]. Таким образом, можно принять за основу для диссоциации углекислого стронция

$$SrCO_{3\,(тв.)} = SrO_{(тв.)} + CO_{2\,(газ)} - 56{,}1 \pm 0{,}4\,(\pm 1\%) \qquad (9)$$

Вводя в расчет теплоты образования SrO и CO_2 [13], получаем

$$Sr_{(тв.)} + C_{(граф.)} + {}^3/_2\,O_{2\,(газ)} = SrCO_{3(тв.)} - 290{,}5\ \text{ккал / мол.} \qquad (10)$$

Все сказанное выше позволяет обобщить термохимические данные для карбонатов (табл. 3) как для стандартных теплот образования (А), так и для теплот диссоциации (Б). Сюда же включены данные для кальцита по критической сводке термических констант 1949 г. [13]. В скобках помещено экстраполированное значение для радия (см. теоретический раздел) и для бериллия (см. предыдущий пункт).

Таблица 3

Теплоты образования ($-\Delta H^\circ_{298}$) и диссоциации (q) карбонатов второй группы при 25° в ккал

(А) $Me_{(тв.)} + C_{(граф.)} + {}^3/_2O_{2\,(газ.)} = MeCO_{3\,(тв.)}$

Карбонат	($BeCO_3$)	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	($RaCO_3$)
$-\Delta H^\circ_{298}$	(243)	260,4	283,5	290,5	288	(300)

(Б) $MeO_{(тв)} + CO_{2\,(газ)} = MeCO_{3\,(тв)}$

Карбонат	($BeCO_3$)	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	($RaCO_3$)
q	(5,6)	23,5	42,5	55,7	61,0	(72)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полученные экспериментальные данные по термохимии карбонатов металлов 2-й группы, в сочетании с литературными материалами, позволяют установить ряд термодинамических и кристаллохимических констант не только для самих карбонатов, но и для катионов, входящих в их состав, а также для карбонат-иона.

1. Стандартные свободные энергии термической диссоциации карбонатов

Для реакции $MeCO_3 \leftrightarrows MeO + CO_2$ значения ΔH_{298}, найденные нами, были даны в табл. 3 (Б). Поскольку

$$\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S, \qquad (11)$$

для вычисления ΔF_{298} необходимо знание энтропий MeO, $MeCO_3$ и CO_2. Эти величины имеются в сводке Келли [18], причем неизмеренная S для $BeCO_3$ могла быть оценена по методу Киреева [19]. Ввиду того что чистый карбонат неустойчив и нет должной уверенности в точности оценок, соответствующее значение константы для $BeCO_3$ заключено в скобках. В последнем столбце табл. 4 дана экстраполированная нами, с точностью до $\pm 4\%$, оценка ΔF_{298} для $RaCO_3$.

Таблица 4

Стандартные свободные энергии диссоциации карбонатов второй группы в ккал

Карбонат	($BeCO_3$)	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	($RaCO_3$)
$-\Delta F_{298}$	(—6,7)	11,0	31,1	43,5	48,8	(49)

2. Свойства ионов в растворе

Произведение растворимости (L_p) при 25° для $MgCO_3$ одно из наименее известных. Именно для этого объекта мы получили надежные термохимические данные, пользуясь которыми, нетрудно вычислить L_p. Свободная энергия растворения карбоната в воде (ΔF_{298}) является суммой свободных энергий процессов:

$$MeCO_{3\,(тв.)} = Me_{(тв.)} + C_{(граф.)} + {}^3/_2\,O_{2\,(газ)}. \qquad (12)$$

$$Me_{(тв.)} + aq = Me^{\cdot\cdot}(aq). \qquad (13)$$

$$C_{(граф.)} + {}^3/_2\,O_{2\,(газ)} + aq = CO_3'' \cdot aq. \qquad (14)$$

Свободные энергии процессов (13) и (14) хорошо известны [20]; что же касается процесса (12), то он находится по уравнению (11) из наших данных для $MgCO_3$ и энтропий реагентов [13].

В результате получаем:

$$L_p = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ) \qquad (15)$$

Эта константа дана строгим путем на основе надежных термодинамических данных. Заметим, что у Ландольта [21] приводимое значение снабжено знаком (?), а Сейдел [22] дает ее для трехводного карбоната под давлением CO_2 в 1 атм; Болендер [23], так же как и Ландольт,— для 12°. Из всех этих величин ($1{,}2 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $2{,}6 \cdot 10^{-5}$) первая заведомо неправдоподобна, вторая относится к трехводному осадку, третья не к стандартной температуре. Поэтому можно рекомендовать нашу оценку как единственную, относящуюся к чистому кристаллическому $MgCO_3$ в воде при 25°.

Энтропия водного карбонат-иона была найдена Латимером, Питцером и Смитом [24] путем изучения ионизации угольной кислоты (—13,0 ± ± 1,0 энтр. ед.). Поскольку равновесие диссоциации угольной кислоты в водном растворе является сложным, точность этой величины вызывает сомнения. Между тем, мы располагаем возможностью более просто и притом тремя независимыми друг от друга путями установить энтропию карбонат-иона. Суммируя для тех же процессов (12), (13), (14) свободные энергии и теплоты реакции, взятые по нашим экспериментальным данным, а также по литературным материалам [20, 25], получаем по уравнению (11) изменение энтропии в процессе растворения $MgCO_3$ в воде:

$$MgCO_{3\,(тв.)} = Mg^{\cdot\cdot}(aq) + CO_3''(aq), \quad \Delta S_{298} = -58{,}25 \text{ ккал / град.} \qquad (16)$$

Энтропия $MgCO_{3\,(тв.)}$ определена экспериментально и равна 15,7 ± ± 0,2 энтр. ед. [13].

Поскольку для энтропии иона магния Латимером с сотрудниками [24] были предложены две отличающиеся друг от друга оценки, мы вычислили S_{298} иона по нашим экспериментальным данным и нашли ее равной —33,52 энтр. ед. Тогда по уравнению (16) для карбонат-иона в воде: $S_{298} =$ $= -9{,}0$ энтр. ед. Значительное расхождение с величиной, предложенной Латимером, побудило нас повторить аналогичные вычисления, исходя из наших же данных для другого карбоната, а именно $BaCO_3$, что дало также —9,0 энтр. ед. Поскольку можно было опасаться, что расчеты, опирающиеся на одно и то же исследование, недостаточно объективны, мы рассчитывали S_{298} карбонат-иона по данным Капустинского и Дезидерьевой [4] для $SrCO_3$ и получили $S_{298} = -9{,}1$ энтр. ед. Таким образом, с точностью до 0,1 энтр. ед. из исследования трех различных веществ получается величина одна и та же, что позволяет считать результат Латимера, Питцера и Смита неправильным и дает основания предложить для энтропии CO_3''. aq $S_{298} = -9{,}0 \pm 0{,}1$ энтр. ед.

3. Кристаллохимические характеристики

Проводя цикл Борна — Габера с участием определенных нами теплот образования карбонатов, можно получить энергии кристаллической решетки последних (табл. 5), а затем, используя эту величину и радиусы катионов по Гольдшмидту, при помощи уравнения энергии ионных решеток [26] найти «термохимический радиус» карбонат-иона. Последний столбец табл. 5 показывает хорошее постоянство этой величины, из каких бы карбонатов мы ни исходили. Небольшое падение в начале группы объясняется уже описанным одним из нас и Яцимирским [27] эффектом внедрения малого катиона в углубления несферического аниона.

Таблица 5

«Термохимический радиус» карбонат-иона

Соединение	Радиус катиона в Å	Энергия решетки по циклу Борна—Габера	Радиус CO_3'', в Å
$BeCO_3$	0,34	905	1,79
$MgCO_3$	0,78	770	1,82
$CaCO_3$	1,06	689	1,86
$SrCO_3$	1,27	657	1,84
$BaCO_3$	1,43	629	1,85

Среднее значение «термохимического радиуса» CO_3'': $r = 1{,}83 \pm 0{,}02$ Å. Эта величина с точностью до 0,5% совпадает с вычисленной ранее Яцимирским [25].

Энергия кристаллической решетки (u) может быть представлена также, как квадрат разности «кристаллохимических электроотрицательностей» катиона $\varkappa_{K^{\cdot\cdot}}$ и аниона $\varkappa_{A''}$ [28]:

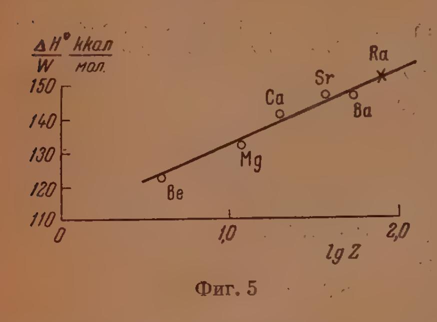
$$u = \sum (\varkappa_{K^{\cdot\cdot}} - \varkappa_{A''})^2, \qquad (17)$$

где Σ — обозначает сумму связей. Для катионов 2-й группы $\varkappa$ известны [28]. Подставляя в вышеприведенную формулу экспериментальные энергии решеток (табл. 5), найдем то значение $\varkappa$ для CO_3''-иона, которое наилучшим образом отвечает уже известным $\varkappa_{K^{\cdot\cdot}}$.

Чтобы проверить найденное $\varkappa_{CO_3''} = 0{,}2$, можно подставить его в формулу (17) и при помощи табл. 5 вычислить $\varkappa_{K^{\cdot\cdot}}$; последние получаются совпадающими с принятыми ранее для всех 5 катионов с точностью до 2%.

4. Правило термохимической логарифмики

Согласно названному правилу [1], теплота образования соединений на грамм-эквивалент в пределах каждой группы, для ионов (атомов) электронных аналогов, должна линейно зависеть от логарифма порядкового номера катиона ($\lg Z_{K^{\cdot}}$). Это обобщение, устанавливающее связь между термохимией и периодическим законом Менделеева и опирающееся на представление об электронном строении атома, предусматривает возможность отклонения от линейной зависимости для $Be^{\cdot\cdot}$, как двухэлектронного иона, в отличие от следующих за ним ионов восьмиэлектронной конфигурации. Однако будет ли это отклонение незначительным или же большим, судить заранее нельзя, так как это зависит от природы иона.



Фиг. 5

Фиг. 5, на которой нанесены теплоты образования на грамм-эквивалент ($\Delta H/W$) в зависимости от логарифма $Z_{K^{\cdot}}$, показывает, что это отклонение столь незначительно, что почти укладывается в допустимые границы погрешностей. Правило термохимической логарифмики хорошо поддерживается экспериментальным материалом по термохимии элементов 2-й группы, и это позволяет нам графически экстраполировать прямую для нахождения теплоты образования углекислого радия; для последней получается $H^{\circ}_{298} = -300$ ккал.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования теплот растворения магния и бария в кислоте и изучения термической диссоциации карбонатов бериллия ($BeCO_3 \cdot BeO$) и стронция найдены стандартные теплоты образования, а также теплоты и свободные энергии термической диссоциации углекислых Be, Mg, Sr и Ba (табл. 3 и 4).

2. С участием вышеприведенных данных и критически отобранных по опубликованным работам термодинамических констант, вычислено произведение растворимости $MgCO_3$ $L_p = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ при 25° и энтропия карбонат-иона (CO_3'') $S_{298} = -9{,}0 \pm 0{,}1$ энтр. ед.

3. На основе полученных термохимических данных и при помощи вычисления энергии кристаллической решетки найдены «термохимический радиус» иона CO_3'' $r = 1{,}83 \pm 0{,}02$ Å, и «кристаллохимическая электроотрицательность» CO_3'' $\varkappa = 0{,}2$. Обе эти величины находятся в полном согласии с экспериментальными данными для всех пяти вышеупомянутых углекислых солей.

4. Подтверждена применимость правила термохимической логарифмики для углекислых солей элементов второй (основной) группы периодической системы Менделеева. Экстраполяция при помощи этого правила дает для теплоты образования карбоната радия $\Delta H^{\circ}_{298} = -300$ ккал/мол.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
12.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 6, 568.
2. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 2, 218; 1950, № 4, 337.
3. А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, ДАН 6, 575 (1947).

4. А. Ф. Капустинский и И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc. 42, 69 (1946).
5. А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 1, 11.
6. K. Kelley a. C. Anderson, Bull. 384, U. S. Bur. Mines, 1935.
7. А. Ф. Капустинский и В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, 1934, № 4, 259.
8. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Госхимтехиздат, М., 1934.
9. В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, Руководство к калориметрии, М., 1905.
10. W. Giauque a. R. Archibald, J. Am. Chem. Soc. 59, 561 (1937).
12. А. А. Алентьев, ДАН Укр.ССР 1, 15 (1950).
12. L. Cosgrove a. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 75, 3102 (1953).
13. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
14. F. Rossini, Wagman, Evans, Levine, Selected values of chemical thermodynamic properties, U. S. Bur. St., 1952.
15. J. Lander, J. Am. Chem. Soc. 73, 12, 5794 (1951).
16. Г. Н. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, Химтеоретиздат, М., 1936.
17. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М., 1949.
18. K. Kelley, Bull. 476, U. S. Bur. Mines, 1949.
19. V. Kireev, Acta Phys. Chim. URSS 21, I (1946).
20. W. Latimer, Oxidation Potentiales, N. Y., 1938.
21. H. Landolt — R. Börnstein, Phys.-chem. Tabel., I, Berlin, 1923.
22. A. Seidel, Solubilities of inorg. a. met. org. compounds, 1, 150 (1940).
23. G. Boländer, Z. phys. Chem. 35, 31 (1900).
24. W. Latimer, K. Pitzer, R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 60, 1825 (1938).
25. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951.
26. А. Ф. Капустинский, ЖОХ 13, № 7—8, 497 (1943).
27. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, ЖОХ 19, 2191 (1949).
28. А. Ф. Капустинский, ДАН 17, № 3—4 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

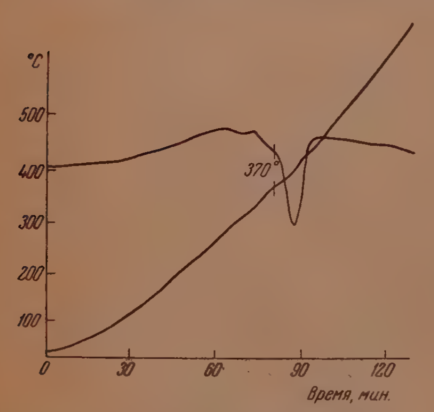
ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 5. ТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ $Ca(OH)_2-H_2O_2-H_2O$

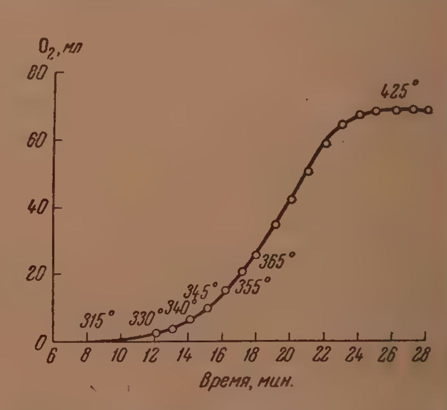
При изучении системы $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ в пределах температур от 0 до $-21°$ было установлено [1], что продуктами взаимодействия гидроокиси кальция с перекисью водорода вполне достоверными являются три твердых фазы: $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

В дополнение к методу аналитического исследования, недостаточного для полной физико-химической характеристики твердых фаз системы, были привлечены методы термического анализа, рентгенографические исследования, сделаны микрофотографии, а также изучалась термическая устойчивость и процессы дегидратации гидратных форм перекиси кальция. Полученные перекисные соединения кальция, а также безводная перекись кальция и гидроокись кальция были подвергнуты термическому анализу с дифференциальной записью на регистрирующем пирометре системы Курнакова.

Кривая нагревания безводной перекиси кальция CaO_2 (фиг. 1) характеризуется наличием одного эндотермического эффекта, соответствующего



Фиг. 1. Кривая нагревания CaO_2



Фиг. 2. Термическая стойкость CaO_2 (контроль по выделяющемуся кислороду)

разложению CaO_2 до CaO с выделением активного кислорода. Поскольку реакция образования CaO_2 сопровождается выделением тепла, эндотермическая реакция разложения вполне вероятна. Перекись кальция содержала 21,0% активного кислорода.

Для более точной характеристики термической устойчивости CaO_2, параллельно с записью кривой нагревания, велось наблюдение за выде-

Таблица 1

Время в мин.	Температура в °C	Количество выделившегося кислорода в мл	Время в мин.	Температура в °C	Количество выделившегося кислорода в мл
68	315	0,8	81	—	51,0
71	330	2,4	82	—	59,4
73	340	4,2	83	—	65,6
74	345	7,2	84	—	68,0
76	355	16,0	85	425	69,0
78	365	26,0	86	—	69,0
79	—	35,0	89	—	69,0
80	—	43,0	90	—	69,0

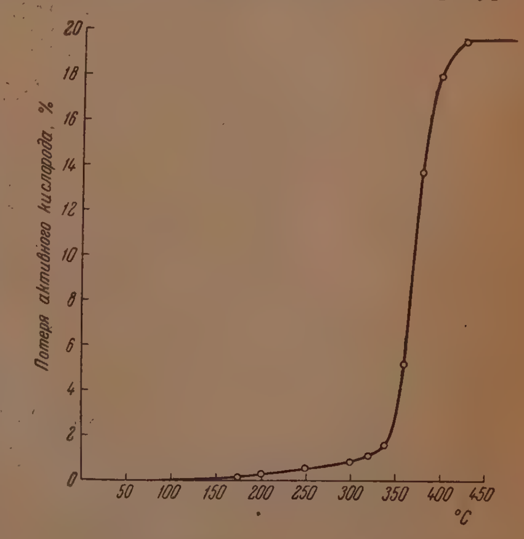
лением активного кислорода. Для этого сосуд, в котором велось нагревание, присоединялся к измерительной бюретке с водой, насыщенной кис-

Таблица 2

Температура нагревания в °C	Количество выделившегося активного кислорода в %	Температура нагревания в °C	Количество выделившегося активного кислорода в %
175	0,15	340	1,58
200	0,33	360	5,20
250	0,60	380	13,75
300	0,90	400	18,0
320	1,15	425	19,6

лородом, и через определенные промежутки времени замерялся объем выделяющегося газа, а также отмечалась и соответствующая температура. Данные полученных измерений приведены в табл. 1, а графически этот процесс изображен на фиг. 2.

Процесс термического разложения контролировался также по определению содержания активного кислорода в остатках после нагревания CaO_2 до определенных температур при скорости нагревания 4—5° в минуту (табл. 2 и фиг. 3).

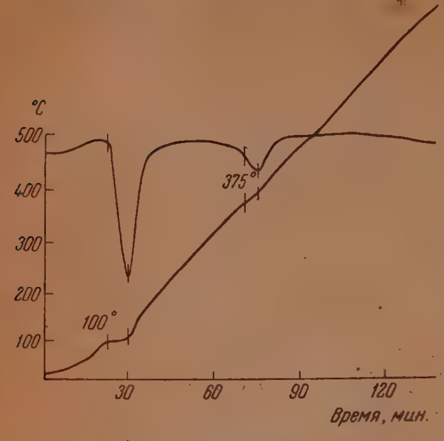


Фиг. 3. Термическая стойкость CaO_2 (контроль по кислороду в остатках)

Таким образом, до 175° безводная перекись кальция CaO_2 вполне устойчива, от 175 до 300° происходит незначительное выделение активного кислорода ~0,9% и только выше 300° начинается интенсивное разложение CaO_2 в соответствии с эндотермическим эффектом на кривой нагревания. Полное разложение CaO_2 заканчивается при 400—425°.

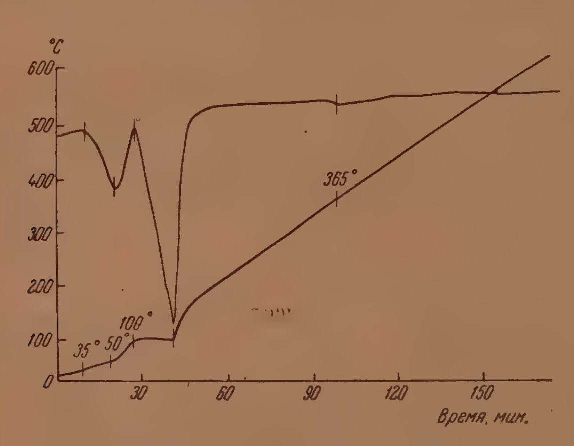
Кривая нагревания дигидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$ (фиг. 4) имеет два эндотермических эффекта: первый при 100° соответствует дегидра-

тации $CaO_2 \cdot 2H_2O$ с превращением в CaO_2 с 18—19% активного кислорода, и второй, начинающийся выше 300° и заканчивающийся при 400—425°, соответствует разложению безводной перекиси кальция до CaO (аналогично фиг. 1).



Фиг. 4. Кривая нагревания $CaO_2 \cdot 2H_2O$

Кривая нагревания октогидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 8H_2O$ (фиг. 5) имеет три эндотермических эффекта, из которых первые два связаны с последовательной дегидратацией, происходящей в две стадии. При 40° октогидрат перекиси кальция плавится в кристаллизационной воде и, отщепляя 6 мол. H_2O, дегидратируется до $CaO_2 \cdot 2H_2O$. Второй эффект при 100° соответствует процессу дегидратации двух последних молекул воды и превращению в безводную перекись кальция (см. также фиг. 4). Третий эффект, как и в предыдущих кривых для CaO_2 и $CaO_2 \cdot 2H_2O$, отвечает разложению CaO_2. Кривая нагревания отчетливо показывает, что термический эффект дегидратации шести молекул воды значительно меньше, чем двух последних молекул. Это указывает на то, что 2 последних молекулы воды в молекуле октогидрата перекиси кальция связаны значительно прочнее, чем 6 первых молекул.



Фиг. 5. Кривая нагревания $CaO_2 \cdot 8H_2O$

Кривые нагревания $CaO_2 \cdot 8H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O$ показывают, что двухступенчатая последовательная дегидратация $CaO_2 \cdot 8H_2O$ идет с одноименным термическим эффектом, тогда как де-Форкран [2], рассматривая два состояния последовательной гидратации CaO_2 до $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и до $CaO_2 \cdot 8H_2O$, обнаружил разноименные термические эффекты, а именно, он установил что фиксация двух первых молекул воды на твердой CaO_2 происходит с поглощением —2,215 кал, в то время как присоединение шести последних молекул воды происходит с выделением +17,851 кал. На этом основании он делает вывод, что $CaO_2 \cdot 2H_2O$ не является истинным гидратом перекиси кальция, а комбинацией H_2O_2 и гидрата извести $Ca(OH)_2 \cdot H_2O_2$, чем он

и объясняет разницу в свойствах. Этого же взгляда придерживались Фореггер и Филипп [3].

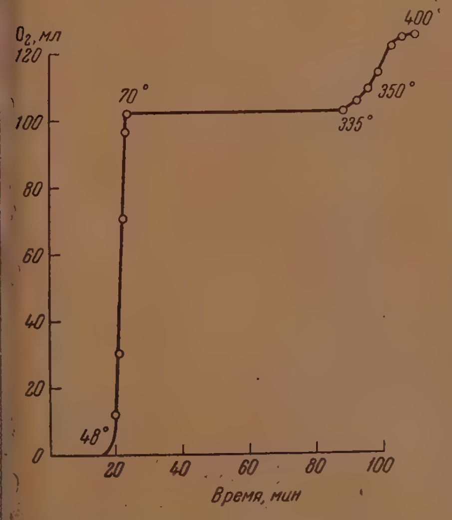
Однако снятая нами кривая нагревания $CaO_2 \cdot 2H_2O$ совершенно отчетливо указывает на гидратное соединение перекиси кальция с эндотермическим эффектом дегидратации. Присутствие же молекулы H_2O_2 должно было дать на кривой нагревания экзотермический эффект, связанный с выделением активного кислорода, что обычно наблюдается у пергидратов перекисей.

Кривая нагревания дипергидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ (фиг. 6) характеризуется одним экзотермическим эффектом и двумя эндотермическими. Образец $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ содержал 31% активного кислорода. Это наиболее богатое кислородом перекисное соединение кальция теоретически содержит 34,4% активного кислорода.

Фиг. 6. Кривая нагревания $CaO_2 \cdot 2H_2O$

Экзотермический эффект при 40—45° является результатом выделения активного кислорода из присоединенной перекиси водорода, с превращением $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в $CaO_2 \cdot 2H_2O$ по реакции: $CaO_2 \cdot 2H_2O_2 \rightarrow CaO_2 \cdot 2H_2O + O_2$.

Здесь уместно отметить, что направление этой реакции связано с выделением активного кислорода, а не с превращением $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в $CaO_4 \cdot 2H_2O$. Затем наблюдается эндотермический эффект, соответствующий дегидратации и превращению в CaO_2, и, наконец, последний эффект связан с разложением CaO_2 до CaO.



Фиг. 7. Термическое разложение $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ (контроль по выделяющемуся кислороду)

Одновременно с записью кривой нагревания $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ был исследован процесс термического разложения его, который контролировался по выделению активного кислорода. Результаты даны в табл. 3, а кривая разложения приведена на фиг. 7.

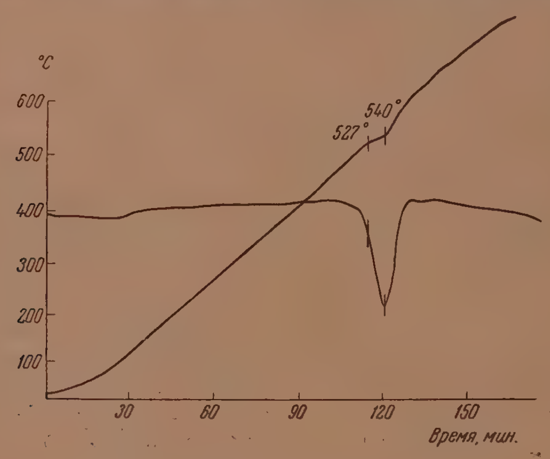
Данные показывают, что процесс термического разложения $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ до $CaO_2 \cdot 2H_2O$ происходит исключительно быстро с большим выделением тепла; при температуре выше 300° происходит полное разложение перекиси кальция. Для сопоставления снята кривая нагревания гидроокиси кальция $Ca(OH)_2$ (фиг. 8), которая имеет один эндотермический эффект при 530—540°, соответствующий диссоциации, отличный от ранее описанных.

По новейшим данным Шинемана и Кинга [4] о строении $CaO_2 \cdot 8H_2O$ кристаллы этого соединения принадлежат к тетрагональной системе. То же подтвердили микроснимки и рентгенографические данные, полученные в Лаборатории перекисных соединений АН СССР. $CaO_2 \cdot 8H_2O$

Таблица 3

Время в мин.	Температура в °С	Количество кислорода в мл	Время в мин.	Температура в °С	Количество кислорода в мл	Время в мин.	Температура в °С	Количество кислорода в мл
16	48	0,2	23	70	102,0	96	—	111,0
17	51	1,0	30	95	102,0	98	—	115,0
18	54	3,0	87	335	102,2	100	—	118,0
19	57	5,0	88	340	103,0	102	—	122,0
20	60	12,0	90	350	104,0	104	400	124,0
21	63	30,0	92	—	106,0	106	—	124,2
22	65	97,0	94	—	108,0	108	—	124,2

устойчивое соединение при температуре до 35—40°, если оно хранится в герметически закрытых сосудах; на воздухе легко карбонизируется. Легко отдает свою кристаллизационную воду в присутствии водоотнимающих средств и при нагревании. Дигидрат перекиси кальция — ры



Фиг. 8. Кривая нагревания $Ca(OH)_2$

жеватый порошок, устойчив до 100°. Безводная перекись кальция представляет собой очень тонкий кремовый порошок, устойчивый до температуры 300°.

Дипергидрат перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, имея очень обширную область существования в равновесии с жидкой фазой в широких пределах концентрации перекиси водорода и температуры, в свободном состоянии неустойчив и постепенно разлагается до $CaO_2 \cdot 2H_2O$ с выделением активного кислорода из перекисной группы. При низких температурах медленно разлагается.

ВЫВОДЫ

1. Термический анализ подтвердил, что все три твердых фазы, выявленные при изучении изотерм системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O в интервале —21° — 0°, действительно являются индивидуальными перекисными соединениями кальция.

2. Октогидрат $CaO_2 \cdot 8H_2O$ и дигидрат $CaO_2 \cdot 2H_2O$ перекиси кальция легко дегидратируются, превращаясь в безводную перекись кальция, устойчивую до 300°.

3. Дипергидрат перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, имея обширную область существования в равновесии с жидкой фазой, в свободном состоянии неустойчив и легко разлагается с образованием $CaO_2 \cdot 2H_2O$.

Лаборатория перекисных соединений
Академии наук СССР

Поступило
8.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 385.
2. R. H. de Forcrand, C. r. 130, 1250, 1308, 1388 (1900).
3. R. Foregger a. H. Philipp, J. Soc. Chem. 25, 298 (1906).
4. R. Shinemann a. A. King, Acta Cryst. 4, 67 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, В. Н. КОСТ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ ПОЛИХЛОРБУТЕНОВЫХ КИСЛОТ И О НЕКОТОРЫХ ОШИБКАХ, ДОПУЩЕННЫХ АУВЕРСОМ И ВИССЕБАХОМ В ИХ РАБОТАХ [1, 2]

В предыдущем сообщении [3] мы показали, что, хотя трихлорпропилены строения $CCl_3CH=CH_2$ и $CCl_2=CH-CH_2Cl$ не находятся в состоянии обратимой равновесной изомеризации, все же в большом числе реакций обмена они образуют одни и те же продукты, имеющие строение $CCl_2=CH-CH_2X$, где X — обменивающаяся с галоидом нуклеофильная группа, независимо от того, с каким из двух трихлорпропиленов проведена реакция. Так идут реакции обоих трихлорпропиленов с диэтиламином, этилатом натрия, сернистым натрием, уксуснокислым натрием, натрмалоновым эфиром, цианистой медью, магнийорганическими соединениями и др. В течение указанных реакций 1,1,1-трихлорпропилен претерпевает, как принято говорить, анионотропную аллильную перегруппировку. Мы рассматриваем реакции обмена 1,1,1-трихлорпропилена по механизму «переноса реакционного центра» [4] по системе σ,π-сопряженных связей в соответствии со схемами (1) и (2):

$$Cl-CCl_2-CH=CH_2+\overset{\ominus}{X}\longrightarrow Cl'+CCl_2=CH-CH_2X \qquad (1)$$

$$CCl_3-CH=CH_2+\dot{X}_1\longrightarrow CCl_3-\dot{C}H-CH_2X_1\longrightarrow CCl_2=CH-CH_2X_1+\dot{C}l \qquad (2)$$

(ср. с [5]).

В настоящей работе мы изучали взаимные отношения кислот строения $CHCl_2-CH=CH-CO_2H$ и $CCl_2=CH-CH_2CO_2H$ и соответственное отношение их производных — отношения прототропной аллильной перегруппировки. В литературе описаны две γ,γ-дихлоркротоновые кислоты. γ,γ-Дихлоркротоновая кислота с т. пл. 42—43° была получена Ауверсом и Виссебахом [1, 2] при восстановлении γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты (см. также [6]). γ,γ-Дихлоркротоновая кислота с т. пл. 101—102° была получена из дихлорацетальдегида и малоновой кислоты [7].

Неизвестную до сих пор γ,γ-дихлорвинилуксусную кислоту мы решили получить мягким гидролизом ее нитрила, полученного нами [3] ранее при действии цианистой меди на 1,1,3-трихлорпропен-1:

$$CCl_2=CH-CH_2Cl+CuCN\rightarrow CCl_2=CH-CH_2CN\xrightarrow[H^+]{H_2O}CCl_2=CH-CH_2-COOH.$$

Синтезированная нами γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота плавится при 42—43°, так же как и кислота, описанная Ауверсом и Виссебахом, как γ,γ-дихлоркротоновая. Определение температуры плавления смешанной пробы нашей кислоты и кислоты, полученной по Ауверсу и Виссебаху, не показало депрессии. Идентичными оказались и продукты присоединения хлора и брома к кислотам, синтезированным по обоим методам, что кон-

статировалось по отсутствию депрессии температуры плавления их смешанной пробы.

В пользу того взгляда, что кислота, полученная обоими путями, имеет строение γ,γ-дихлорвинилуксусной, можно привести то, что, по данным Ауверса и Виссебаха, ее эфиры не показывают экзальтации молекулярной рефракции, а гидролиз ее в присутствии концентрированной H_2SO_4 приводит к янтарной кислоте. С другой стороны, этому взгляду противоречит осуществленное указанными авторами восстановление изучаемой кислоты под действием амальгамы натрия в кротоновую кислоту. Вопрос еще больше запутывался тем, что Ауверс и Виссебах [2], исходя из синтезированной ими кислоты, получили через хлорангидрид и амид нитрил, который по своим константам отличается от нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты и показывает экзальтацию молекулярной рефракции. Повторение синтеза этих производных по прописям указанных авторов, исходя из образцов кислот, полученных обоими путями, привело к одним и тем же хлорангидриду, амиду и нитрилу независимо от происхождения исходной кислоты. Однако только константы для хлорангидрида вполне совпали с описанными. Константы же амида и нитрила оказались иными.

Поскольку строение исходных веществ для синтеза непредельной дихлоркислоты по обоим методам однозначно установлено (строение γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты — кислым гидролизом ее в фумаровую, строение нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты — кислым гидролизом в янтарную), следует допустить, что одна и та же кислота могла получиться лишь в случае перегруппировки либо в процессе восстановления трихлоркротоновой кислоты, либо в процессе гидролиза указанного нитрила, как это видно из схемы:

$$\text{?}\ CHCl_2-CH=CH-COOH \xleftarrow{Zn+CH_3COOH} CCl_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{Zn+CH_3COOH} CCl_2=CH-CH_2-COOH\text{?}$$

$$\text{?}\ CHCl_2-CH=CH-COOH \xleftarrow[CH_3COOH]{H_2O+HCl} CCl_2=CH-CH_2-CN \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O+HCl} CCl_2=CH-CH_2-COOH\text{?}$$

Решение этого вопроса мы нашли посредством следующего сопоставления. С одной стороны, присоединением хлора к нитрилу γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты был получен нитрил β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты и затем обычным путем соответствующая кислота, хлорангидрид и амид. На первой ступени в цепи этих превращений изомеризация мало вероятна, на остальных, очевидно, исключена. Строение β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты было доказано дегидрохлорированием ее с получением γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты, идентичной с описанной Ауверсом и Виссебахом и не вызывающей сомнений в строении, что исключает возможность изомеризации также и на первой стадии.

С другой стороны, изучаемая непредельная дихлоркислота, полученная кислым гидролизом нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты, была превращена обычными путями в хлорангидрид, амид и нитрил (последний оказался идентичным исходному нитрилу). Присоединение хлора к этой кислоте, ее амиду и нитрилу привело к образованию соединений, идентичных с вышеописанными β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислотой и ее производными. Эти результаты сопоставлены на схеме:

$$CCl_2=CH-CH_2-CN \longrightarrow CCl_3CHClCH_2CN$$

$$CCl_2=CH-CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3CHClCH_2COOH \longrightarrow CCl_3CH=CH-COOH$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$CCl_2=CH-CH_2COCl \qquad CCl_3CHClCH_2COCl$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$CCl_2=CH-CH_2CONH_2 \xrightarrow{Cl_2} CCl_3CHClCH_2CONH_2$$

Эти данные показывают, что вышеупомянутой кислоте принадлежит строение γ,γ-дихлорвинилуксусной и что на пути получения ее из нитрила и изученных ее превращений в описанных в экспериментальной части условиях изомеризации не происходит. Следовательно, при восстановлении γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты при действии цинка и ледяной уксусной кислоты в этиловом спирте образуется не γ,γ-дихлоркротоновая кислота, как считали Ауверс и Виссебах, а γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота, т. е. восстановление происходит с перегруппировкой:

$$CCl_3-CH=CH-COOH \xrightarrow[CH_3COOH]{Zn} CCl_2=CH-CH_2-COOH.$$

Дихлорвинилуксусная кислота неспособна к дальнейшему восстановлению в тех же условиях [1].

Удалось далее выяснить причину, на первый взгляд непонятного факта, восстановления γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в кротоновую при применении амальгамы натрия [1]. Нами найдено, что γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота, ее амид и нитрил легко изомеризуются под действием основания (например триэтиламина) в γ,γ-дихлоркротоновую кислоту и ее производные. Полученная γ,γ-дихлоркротоновая кислота оказалась идентичной с кислотой, синтезированной из дихлорацетальдегида и малоновой кислоты [7], чем подтверждается ее строение. Так как восстановление γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты Ауверс и Виссебах осуществили под действием амальгамы натрия, то возникали условия для изомеризации ее в γ,γ-дихлоркротоновую кислоту и дальнейшего восстановления в кротоновую кислоту.

Превращение γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты, с одной стороны, гидролизом в фумаровую, с другой — восстановлением в кротоновую, вошло в современные монографии по стереохимии и в учебники по органической химии как строгое доказательство транс-строения кротоновой кислоты и как пример установления геометрической конфигурации по превращению в производное известной конфигурации реакциями без затрагивания связей с олефиновыми углеродами. Теперь мы видим, что осуществленное Ауверсом и Виссебахом двухстадийное восстановление γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты в кротоновую течет с двукратной изомеризацией, не замеченной авторами, и не может поэтому служить для установления конфигурации кротоновой кислоты, и что аллильная перегруппировка вносит существенные ограничения в метод установления конфигурации по превращению в производное известного пространственного расположения.

Получение нами хлорангидридов, амидов и нитрилов как γ, γ-дихлорвинилуксусной кислоты, так и γ,γ-дихлоркротоновой, дало возможность установить, что описанный Ауверсом и Виссебахом хлорангидрид представляет собой хлорангидрид γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты, описанные ими амид и нитрил, напротив, относятся к производным γ,γ-дихлоркротоновой кислоты. Очевидно, что в процессе превращения хлорангидрида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в амид произошла не замеченная авторами изомеризация с получением амида γ,γ-дихлоркротоновой кислоты.

Следует отметить, что оба ряда изученных производных типа $CCl_2=CH-CH_2X$ и $CHCl_2CH=CH-X$ не изомеризуются в кислой среде. Так, при гидролизе нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в смеси соляной и уксусной кислот была получена γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота, а при гидролизе нитрила γ,γ-дихлоркротоновой кислоты в тех же условиях получена γ,γ-дихлоркротоновая кислота. То же самое следует сказать и о γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоте, которая в сильно кислой среде гидролизуется без изомеризации с образованием фумаровой кислоты. Отсюда следует, что получение Ауверсом и Виссебахом γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты при восстановлении γ,γ,γ-трихлоркротоновой

кислоты в кислой среде не может быть объяснено ни предварительной изомеризацией исходной кислоты, ни предположением о промежуточном образовании γ,γ-дихлоркротоновой кислоты с последующей ее изомеризацией. Очевидно, что перегруппировка происходит в самом процессе восстановления. Мы предполагаем, что и эта реакция течет по механизму «переноса реакционного центра» по схеме:

$$CCl_3-CH=CH-COOH+H \rightarrow CCl_3\dot{C}HCH_2COOH \rightarrow CCl_2=CH-CH_2-COOH+\dot{C}l.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Омыление нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. Нитрил γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты получен действием цианистой меди на 1,1,3-трихлорпропилен-1 [3]. Раствор 35 г нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в 65 мл ледяной уксусной кислоты, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды кипятился в течение 5 час. После охлаждения добавлялась вода и продукт экстрагировался хлороформом. Отгонялся растворитель и остаток перегонялся в вакууме. Температура кипения γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты 111—112° (7 мм); т. пл. 42—43° (из петролейного эфира); выход 38 г (95% от теорет.).

Найдено %: C 31,22; 31,26; H 2,70; 2,63
$C_4H_4O_2Cl_2$. Вычислено %: C 31,01; H 2,57

Кислота не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с кислотой, полученной восстановлением γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты [1, 2].

β,γ-Дибром-γ,γ-дихлормасляная кислота получается с количественным выходом при присоединении брома к γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоте при освещении; т. пл. 121—122°. Кислота не дает депрессии температуры плавления с дибромдихлормасляной кислотой, полученной присоединением брома к кислоте, образующейся при восстановлении γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты [1, 2].

β,γ,γ,γ-Тетрахлормасляная кислота получается с количественным выходом при присоединении хлора к γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоте в растворе хлороформа при освещении, т. пл. 108—109°.

Найдено %: C 21,42; 21,66; H 1,56; 1,61
$C_4H_4O_2Cl_4$. Вычислено %: C 21,24; H 1,76

Кислота не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с кислотой, полученной омылением нитрила γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты.

Омыление нитрила β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты. Нитрил β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты получен присоединением хлора к нитрилу γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в растворе хлороформа при освещении [3]. Раствор 8 г нитрила β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты в 20 мл уксусной кислоты, 10 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды кипятился в течение 8 час. После охлаждения добавлялась вода и продукт экстрагировался хлороформом. Растворитель отгонялся, твердый остаток перекристаллизовывался из смеси бензола и петролейного эфира; т. пл. 108—109°; выход 7,9 г (91% от теорет.).

Дегидрохлорирование β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты. 6,8 г β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты растворялись в водном растворе едкого натра (3 г едкого натра в 25 мл воды) и раствор оставляли стоять при комнатной температуре в течение 5 час. Затем раствор подкислялся соляной кислотой и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт сушился хлористым кальцием. После отгонки эфира твердый остаток перекристаллизо-

вывался из лигроина; т. пл. 113—114°; выход 3,8 г (67% от теорет.). Полученная кислота не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с заведомым образцом γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты.

Хлорангидрид β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты получается с количественным выходом при 4-часовом кипячении β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты с двукратным по весу количеством хлористого тионила. Хлорангидрид имеет т. кип. 69—70° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,6129; найдено MR 45.53; вычислено для $C_4H_3Cl_5O$ MR 45,39.

Амид β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты получался насыщением эфирного раствора хлорангидрида аммиаком при 0°. После отгонки эфира кристаллический остаток экстрагировался горячим бензолом. При охлаждении из бензола выпадает амид, который после перекристаллизации имеет т. пл. 138—138,5°.

Найдено %: N 6,18; 6,23
$C_4H_5NCl_4O$. Вычислено %: N 6,22

Хлорангидрид γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. Раствор 20 г γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в 80 г хлористого тионила нагревался на водяной бане в течение 4 час. Избыток хлористого тионила отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Получено 21 г (95% от теорет.) хлорангидрида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты с т. кип. 67—68° (13 мм); n_D^{20} 1,4995.

Амид γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. В охлажденный раствор 20 г хлорангидрида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты в 75 мл абсолютного эфира пропускался сухой аммиак до насыщения. После отгонки эфира кристаллический остаток несколько раз экстрагировался горячим бензолом. При охлаждении из бензольного раствора выпадал амид в виде пластинок; т. пл. 93—94° (из бензола); выход 16 г (90% от теорет.).

Найдено %: N 9,02; 9,15
$C_4H_5ONCl_2$. Вычислено %: N 9,09

Амид не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с амидом, полученным тем же путем из кислоты Ауверса и Виссебаха.

Присоединением хлора с количественным выходом получался амид β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты с т. пл. 138°, который не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с образцом амида β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты, полученным, как описано выше, из β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты.

Дегидратация амида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. Смесь 10 г амида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты и 14,5 г пятиокиси фосфора нагревалась в вакууме при 60° в течение часа. Образовавшийся нитрил был отогнан и имел т. кип. 87° (17 мм); n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,3148; найдено MR 29,60; вычислено для $C_4H_3Cl_2N$ MR 29,76. Эти константы хорошо согласуются с константами нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты, полученного действием цианистой меди на 1,1,3-трихлорпропилен-1 [3]; n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,3142; выход 7,5 г (85% от теорет.).

Идентичность этих нитрилов устанавливалась присоединением к ним хлора, с получением одного и того же нитрила β,γ,γ,γ-тетрахлормасляной кислоты с т. пл. 44°. Смешанная проба депрессии температуры плавления не дает.

Изомеризация нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты под действием триэтиламина. К 5 г нитрила γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты прибавлялось 5 капель триэтиламина. Смесь оставлялась при комнатной температуре на ночь. При перегонке продукта получалось 3 г нитрила γ, γ-дихлоркротоновой кислоты с т. кип. 90—91° (18 мм); n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,3055; найдено MR 30,49; вычислено для $C_4H_3Cl_2N$ MR 29,76. Ауверс и Виссебах дают [2]: n_D^{20} 1,4973; d_4^{20} 1,3049.

Гидролиз нитрила γ,γ-дихлоркротоновой кислоты. Раствор 2 г нитрила γ,γ-дихлоркротоновой кислоты в 5 мл уксусной кислоты, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 3 мл воды кипятились с обратным холодильником в течение 6 час. После охлаждения добавлялась вода и продукт экстрагировался хлороформом. Растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Собиралась фракция 140—145° (20 мм). Получено 1,6 г кристаллического продукта, который после перекристаллизации из смеси бензола и петролейного эфира имел т. пл. 99—100°. Выход 70% от теорет.

Изомеризация γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. 3 г кислоты нагревались с 2,1 г триэтиламина на водяной бане при 75—80° в течение 4 час. В начале нагревания масса была жидкая, а затем постепенно выпадали кристаллы. После охлаждения в реакционную массу добавлялась разбавленная соляная кислота; выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Растворитель отгонялся и твердый остаток перегонялся в вакууме; т. кип. 101—102° (4 мм). Кислота кристаллизовалась в холодильнике; выход 2,1 г (70% от теорет.); т. пл. 99—100° (из бензола + + петролейный эфир).

Кислота не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с кислотой, полученной гидролизом нитрила γ, γ-дихлоркротоновой кислоты.

Изомеризация амида γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты. Раствор 0,6 г амида (т. пл. 93—94°) в 10 мл бензола и 3 капли триэтиламина кипятился с обратным холодильником в течение 4 час. К теплому раствору добавлялся петролейный эфир, при охлаждении выпадал амид γ,γ-дихлоркротоновой кислоты в виде игл; т. пл. 81—82° (амид, описанный Ауверсом и Виссебахом, плавится при 82—83°); выход 0,5 г (83% от теорет.). Температура плавления смешанной пробы с исходным амидом 58—60°.

ВЫВОДЫ

1. γ,γ-Дихлорвинилуксусная кислота получена гидролизом ее нитрила. Обычными путями из нее получены хлорангидрид и амид γ,γ-дихлоруксусной кислоты.

2. Показано, что под действием оснований γ, γ-дихлорвинилуксусная кислота, ее амид и нитрил изомеризуются в γ, γ-дихлоркротоновую кислоту, ее амид и нитрил.

3. Оба ряда производных типа $CCl_2 = CH - CH_2X$ и $HCCl_2CH = CH - X$ ($X = -COOH, -CN$) не изомеризуются под действием кислот.

4. Установлено, что кислота, полученная Ауверсом и Виссебахом восстановлением γ, γ, γ-трихлоркротоновой кислоты цинком и уксусной кислотой в этиловом спирте, представляет собой не γ, γ-дихлоркротоновую кислоту, как считали указанные авторы, а γ,γ-дихлорвинилуксусную.

5. Показано, что осуществленное Ауверсом и Виссебахом двуступенчатое восстановление γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты в кротоновую течет с двукратной изомеризацией, не замеченной вышеупомянутыми авторами. Поэтому восстановление γ,γ,γ-трихлоркротоновой кислоты в кротоновую, осуществленное Ауверсом и Виссебахом, не может служить для установления конфигурации кротоновой кислоты.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23. VIII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Auwers, H. Wissebach, Ber. 56, 715 (1923).
2. K. A. Auwers, H. Wissebach, Ber. 56, 731 (1923).
3. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 258.
4. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, вып. 132 (1950).
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН 81, 199 (1951).
6. G. Braun, J. Am. Chem. Soc. 52, 3172 (1930).
7. G. W. Deodhar, I. Ind. Chem. Soc. 11, 83 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)-ВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Изучение одним из нас и Луценко [1] реакции присоединения солей ртути к простым и (сложным) виниловым эфирам протекает так, что ртуть становится к углероду метиленового звена, а алкильный радикал винилового эфира, отщепляясь, обнажает кислород, приобретающий карбонильную функцию

$$ROCH = CH_2 + HgAC_2 \rightarrow AcHg - CH_2 - CHO.$$

В настоящей работе исследовано присоединение пятихлористого фосфора к алкил(арил)виниловым эфирам и изучены свойства полученных продуктов присоединения. Реакция присоединения пятихлористого фосфора к непредельным соединениям была открыта Маршем и Гарднером [2], которые показали, что камфен при взаимодействии с пятихлористым фосфором дает продукт присоединения, образующий после обработки водой камфенфосфиновую кислоту.

Харнист [3] присоединил пятихлористый фосфор к стиролу, дифенилэтилену, изобутилену и фенилацетилену. Реакция взаимодействия пятихлористого фосфора с инденом была проведена Булле [4]. Бергман и Бонди [5] довольно подробно изучили реакцию присоединения пятихлористого фосфора к ряду ароматических непредельных соединений; ими было установлено, что присоединение пятихлористого фосфора легко протекает главным образом к несимметрично фенилированным этиленам.

К этому же направлению исследований относятся работы Косолапова [6] и Бахмана [7], показавших, что присоединение пятихлористого фосфора к двойной связи идет таким образом, что группа PCl_4 присоединяется к наиболее, а атом хлора к наименее гидрогенизированному атому углерода. Продукты присоединения выделяются в виде двойных соединений с пятихлористым фосфором.

Реакция присоединения пятихлористого фосфора к простым виниловым эфирам до сих пор еще не подвергалась исследованию. Установлено, что при постепенном приливании простых виниловых эфиров к суспензии пятихлористого фосфора в бензоле протекает очень энергичная реакция с образованием твердого кристаллического продукта присоединения, из которого начинает выделяться газообразный хлористый водород тем интенсивнее, чем выше температура реакционной массы. Присоединение пятихлористого фосфора к виниловым эфирам проходит по правилу Марковникова. Таким путем нами были получены продукты присоединения пятихлористого фосфора с метилвиниловым, этилвиниловым, н.пропилвиниловым, изопропилвиниловым, н.бутилвиниловым, изобутилвиниловым, изоамилвиниловым, н.гексилвиниловым и фенилвиниловым эфи-

рами. Полученные продукты присоединения представляют собой кристаллические вещества, выделяющие при комнатной температуре хлористый водород и крайне легко гидролизующиеся на воздухе. Последние свойства не позволили нам выделить их в индивидуальном состоянии. В дальнейшем продукты присоединения были обработаны сернистым газом, по Михаэлису [8], до полного превращения в жидкость. После отгонки растворителя, хлорокиси фосфора и хлористого тионила остаток выдерживался в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане до полного отщепления хлористого водорода, а затем подвергался вакуумной разгонке, в результате которой выделялись хлорангидриды β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот. Реакции выражаются следующей схемой:

$$ROCH = CH_2 + 2PCl_5 = ROCHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5;$$

$$ROCHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 + 2SO_2 = ROCH = CHPOCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2 + HCl.$$

Таким образом, присоединение к виниловым эфирам пятихлористого фосфора происходит так же, как к остальным соединениям с олефиновой связью, и существенно иначе, чем присоединение солей ртути. Присоединяется димерная молекула P_2Cl_{10}; алкильный радикал алкоксила сохраняется, отщепляется хлороводород, регенерируя непредельную структуру винилового эфира. После присоединения пятихлористого фосфора обнаруживается крайняя подвижность водородных атомов метиленового звена и из двух возможных параллельных реакций осуществляется только одна с отщеплением этого водорода в виде HCl

$$\begin{array}{c}RO\\ \\ Cl\end{array}\!\!\!>CH - C\!\!<\!\!\begin{array}{c}H\\ \\ H\end{array} - PCl_4 \cdot PCl_5 - \!\!<\!\!\begin{array}{l}\nearrow \begin{array}{c}O\\ \\ H\end{array}\!\!\!>C - C\!\!<\!\!\begin{array}{c}H\\ \\ H\end{array} - PCl_4;\ PCl_5\\ \\ \searrow ROCH = CHPCl_4 \cdot PCl_5 + HCl\end{array}$$

Реакция эта используется нами для синтеза большого числа разнообразных функциональных дериватов алкоксивинилфосфиновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Простые виниловые эфиры получались по методу Фаворского и Шостаковского [9]. Хлорангидриды β-алкоксивинилфосфиновых кислот синтезировались следующим образом. Опыты проводились в сухой колбе, защищенной от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. К взвеси 0,4 мол. пятихлористого фосфора в 150 мл сухого бензола постепенно при встряхивании и охлаждении водой из капельной воронки прибавлялось 0,2 мол. алкилвинилового эфира. Реакция идет с сильным разогреванием, в результате чего образуется плотный кристаллический осадок, из которого через некоторое время после приливания всего эфира начинал выделяться хлористый водород. На следующий день в продукт реакции при комнатной температуре пропускался сернистый газ до полного превращения кристаллического вещества в жидкость. Реакция проходила с разогреванием; иногда применялось охлаждение. Образовавшийся продукт реакции переносился в колбу Кляйзена, отгонялись в вакууме бензол, $POCl_3$ и $SOCl_2$; смесь выдерживалась под водоструйным насосом на горячей водяной бане до полного отщепления хлористого водорода, затем остаток подвергался вакуумной разгонке. Этим методом были синтезированы хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот, свойства которых представлены в таблице.

Хлорангидрид β-метоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3OCH = CHPOCl_2$. В ранее приготовленный продукт присоединения ($CH_3OCHCl - CH_2PCl_4PCl_5$) пропускался SO_2 до превращения кристаллической массы

в жидкость. После отгонки растворителя, $POCl_3$ и $SOCl_2$ остаток подвергался вакуумной разгонке. Хлорангидрид β-метоксивинилфосфиновой кислоты имеет: т. кип. 76° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 1,4186.

Найдено %: P 17,36; 17,33; C 20,17; 20,49; H 2,62; 2,62; Cl 40,65; 40,18
$C_3H_5O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 17,71; C 20,57; H 2,85; Cl 40,57

Таблица

Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$CH_3-O-CH{=}CHPOCl_2$	76 (1,5)	1,5052	1,4186	11
$C_2H_5-O-CH{=}CHPOCl_2$	84 (2)	1,4969	1,3221	87
n-$C_3H_7-O-CH{=}CHPOCl_2$	101 (3)	1,4945	1,2823	78
i-$C_3H_7-O-CH{=}CHPOCl_2$	т. пл. 52—53	—		76
n-$C_4H_9-O-CH{=}CHPOCl_2$	107,5 (2)	1,4926	1,2384	81
i-$C_4H_9-O-CH{=}CHPOCl_2$	96 (1)	1,4900	1,2318	78
$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2O-CH{=}CHPOCl_2$	112 (1)	1,4876	1,2058	95
n-$C_6H_{13}O-CH{=}CHPOCl_2$	126 (2)	1,4890	1,2083	92
$C_6H_5-O-CH{=}CHPOCl_2$	131 (2)	1,5708	1,3710	75

Хлорангидрид β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH{=}{=}CHPOCl_2$. В продукт присоединения ($C_2H_5OCHCl-CH_2PCl_4 \cdot PCl_5$) пропускали SO_2 до превращения вещества в жидкость, затем растворитель, $POCl_3$ и $SOCl_2$ отгонялись при обыкновенном давлении, а остаток — при 2 мм. Выделено 33 г вещества (87% от теорет.) с т. кип. 84,5—85° (2 мм); n_D^{20} 1,4969; d_4^{20} 1,3321.

Найдено %: P 16, 19; 16,47; C 37,18; 37,45
$C_4H_7O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 16,40; C 37,56

Хлорангидрид β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_3H_7OCH{=}{=}CHPOCl_2$. Синтез хлорангидрида проводился в условиях, описанных выше. Было выделено 32 г вещества (78% от теорет.) с т. кип. 101° (3 мм); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,2823.

Найдено %: P 15,44; 15,26; C 29,98; 30,21; H 3,95; 3,90; Cl 34,81; 34,92
$C_5H_9O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 15,27; C 29,55; H 4,43; Cl 34,97

Хлорангидрид β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_3H_7OCH{=}{=}CHPOCl_2$. Условия синтеза те же. Было выделено хлорангидрида 31 г (76% от теорет.) с т. кип. 92° (3 мм); т. пл. 52—53°.

Найдено %: P 15,37; 15,00; C 29,73; 29,40; H 4,28; 4,46; Cl 34,94; 34,91
$C_5H_9O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 15,27; C 29,55; H 4,43; Cl 34,97

Хлорангидрид β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH{=}{=}CHPOCl_2$. Синтез хлорангидрида проводился в вышеописанных условиях. Было выделено вещества 35,5 г (81% от теорет.) с т. кип. 107,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4926; d_4^{20} 1,2384.

Найдено %: P 14,14; 14,27; Cl 32,60; 32,80
$C_6H_{11}O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 14,28; Cl 32,71

Хлорангидрид изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}{=}CHPOCl_2$. Было получено описанным выше методом 34 г вещества (78% от теорет.) с т. кип. 96° (1 мм); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,2318.

Найдено %: P 14,43; 14,24; C 33,26; 33,36; H 4,95; 5,10; Cl 32,56; 32,78
$C_6H_{11}O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 14,28; C 33,17; H 5,06; Cl 32,71

Хлорангидрид β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-$ $-CH_2-CH_2OCH=CHPOCl_2$. Условия получения те же. Синтезировано 44 г (95% от теорет.) вещества с т. кип. 112° (1 мм); n_D^{20} 1,4876; d_4^{20} 1,2058.

Найдено %: C 36,19; 36,42; H 5,62; 5,30; P 13,23; 13,20
$C_7H_{13}O_2Cl_2P$. Вычислено %: C 36,36; H 5,62; P 13,41

Хлорангидрид β-н. гексилоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_6H_{13}OCH=$ $=CHPOCl_2$. Это соединение получено в количестве 45 г (92% от теорет.) с т. кип. 126° (2 мм); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,2083.

Найдено %: P 12,63; 12,69; Cl 28,94; 28,82
$C_8H_{15}O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 12,65; Cl 28,97

Хлорангидрид β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH=CHPOCl_2$ был синтезирован так же, как и хлорангидриды β-алкоксивинилфосфиновых кислот, с выходом 75% от теорет.; т. кип. 131° (2 мм); n_D^{20} 1,5708; d_4^{20} 1,3710.

Найдено %: P 12,84; 12,89; C 40,75; 40,90; H 2,79; 2,97
$C_8H_7O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 13,08; C 40,50; 2,95

Хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот получаются с хорошими выходами и в том случае, когда на продукты присоединения ($ROCHCl-CH_2PCl_4\cdot PCl_5$) действуют карбоновыми кислотами, а также водой. Изученные нами хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот — прозрачные жидкости (исключение — твердый i-$C_3H_7OCH=CHPOCl_2$), перегоняющиеся в вакууме без разложения, обладающие слабым хлорангидридным запахом, при хранении не изменяются. Все хлорангидриды растворяются в обычных органических растворителях, медленно гидролизуются холодной водой, быстрее — горячей; все они обесцвечивают бромную воду.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения пятихлористого фосфора к простым виниловым эфирам.

2. Разработан простой и удобный метод синтеза дихлорангидридов β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН 59, 707 (1948).
2. I. E. March, J. A. Gardner, J. Chem. Soc. 65, 37 (1894).
3. K. Harnist, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkorper. Diss., 1910.
4. F. Bulle, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden, Diss., 1912.
5. E. Bergman, A. Bondi, Ber. 63, 1158 (1930), 64, 1455 (1931); 66, 278 (1933).
6. G. Kosolapoff, F. Huber, J. Am. Chem. Soc. 68, 2540 (1946).
7. Y. Bachman, K. Hutton, J. Am. Chem. Soc. 66, 1613 (1944).
8. A. Michaelis, Ann. 181, 265 (1876).
9. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 1, 3 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и Т. Г. ШАВША-ТОЛКАЧЕВА

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЭФИРОВ ОРТОПРОПИОНОВОЙ И ОРТОМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях нами были приведены дипольные моменты эфиров ортоугольной, отрокремневой и ортотитановой кислот и обсуждена их возможная структура [1]. На основании вычисления дипольных моментов различных моделей для эфиров ортоугольной, ортокремневой и ортотитановой кислот и вычисления межатомных расстояний этих моделей с учетом радиуса действия сил Ван-дер-Ваальса для метильных групп нами было показано, что изменение в расположении алкоксигрупп эфиров ортоугольной, ортокремневой и ортотитановой кислот и возможность свободного вращения или ограниченного колебания может быть обусловлена разницей ковалентных радиусов центрального атома.

Таблица 1

Формула вещества	Дипольный момент в D
$CH_3CH_2C(OC_2H_5)_3$	1,93
$CH_3CH_2C(OC_3H_7)_3$-*n*	1,92
$CH_3CH_2C(OC_4H_9)_3$-*n*	1,84
$CH_3CH_2C(OC_6H_{13})_3$	1,90
$CH_3CH_2C(OC_8H_{17})_3$	2,00
$HC(OCH_3)_3$	1,88
$HC(OC_2H_5)_3$	1,90
$HC(OC_3H_7)_3$-*n*	1,92

Продолжая далее изучать дипольные моменты эфиров ортокислот, нам казалось интересным измерить дипольные моменты эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислот. Были измерены дипольные моменты следующих эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислот и полученные результаты представлены в таблице.

Дипольные моменты эфиров ортопропионовой кислоты изменяются от 1,84 до 2,00 D и средняя величина дипольного момента равна 1,92 D. Средняя величина дипольного момента для эфиров ортомуравьиной кислоты равна 1,90 D. Как видно, дипольные моменты эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислот значительно превышают дипольные моменты эфиров ортоугольной кислоты (1,1 D).

Эфиры ортопропионовой и ортомуравьиной кислот имеют тетраэдрическое строение центральной группировки. По расположению дипольных моментов отдельных связей эфиры ортопропионовой кислоты аналогичны эфирам фосфористой кислоты, как так дипольный момент связи C — C принимается равным нулю; расположение дипольных моментов отдельных связей в эфирах ортомуравьиной кислоты подобно расположению дипольных моментов отдельных связей в эфирах фосфорной кислоты, так как дипольный момент связи C — H принимается равным 0,4 D. Эфиры ортопропионовой и ортомуравьиной кислоты имеют в своем составе три нерегулярные алкоксильные группы, которые составляют угол 110° с направлением связи C — O.

При вычислении дипольных моментов молекулярных моделей эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислот нами принимались дипольные моменты связи $R \rightarrow O$ равным 1,12 D, $C \rightarrow O$ равным 0,9 D, связи $H \rightarrow C$

равным 0,4 D [2]. Валентный угол кислорода 110°, углерода 109°30′. Дипольный момент молекулы ортопропионовых эфиров, вычисленный с учетом полного свободного вращения трех OR-групп вокруг связей C — O, равен 1,96 D и почти точно соответствует экспериментально найденной величине (1,92 D).

Вычисление межатомных расстояний молекулярных моделей с учетом ковалентного радиуса углерода и радиуса полей действия сил Ван-дер-Ваальса для метильной группы (2,0 Å) показывает, что полное свободное вращение OR-групп вокруг связей C — O в эфирах ортопропионовой кислоты невозможно вследствие значительного наложения полей действия сил Ван-дер-Ваальса во всех положениях, возникающих при свободном вращении OR-групп вокруг связей C — O. Межатомное расстояние C — O равно 1,43 Å.

Нами были изучены дипольные моменты и межатомные расстояния всех возможных моделей с синхронным движением трех OR-групп вместе и четвертой группы OR, вращающейся отдельно, и моделей с попарным расположением двух OR-групп в одной плоскости, а третьей группы OR и цепи $C-CH_2-CH_3$ в другой плоскости, перпендикулярной первой. Однако среди всех этих моделей нам не удалось найти модель, дипольный момент которой приближался бы к экспериментально найденной величине, и сама модель не имела бы наложения полей действия сил Вандер-Ваальса метильных и метиленных групп. Наименьшее по площади перекрывание полей действия сил Ван-дер-Ваальса метильных и метиленных групп имеет жесткая модель A, фиг. 1, но дипольный момент ее равен 1,15 D и значительно отличается от экспериментально найденной величины.

Фиг. 1

Фиг. 2

Эфиры ортомуравьиной кислоты имеют дипольный момент, средний по ряду 1,90 D. Дипольный момент молекулы эфира ортомуравьиной кислоты при тетраэдрическом расположении трех связей C — O и одной связи C — H и свободном вращении трех RO-групп вокруг связей C — O оказался равным 1,86 D и почти не отличается от экспериментально найденной величины (1,90 D). Эфиры ортомуравьиной кислоты отличны от эфиров ортопропионовой кислоты тем, что в эфирах ортомуравьиной кислоты вместо углеводородной цепи находится связь C — H. Радиус действия сил Ван-дер-Ваальса для атома водорода принимается равным 1,2 Å [3].

Нами были изучены дипольные моменты и межатомные расстояния молекулярных моделей, возникающих при вращении OR-групп вокруг связей C — O, и было найдено, что свободное вращение OR-групп вокруг связей C — O в эфирах ортомуравьиной кислоты также невозможно вследствие значительного наложения полей действия сил Ван-дер-Ваальса метильных и метиленных групп и поля действия сил Ван-дер-Ваальса атома водорода.

Рассмотрение дипольных моментов и межатомных расстояний жестких моделей эфиров ортомуравьиной кислоты, когда три OR-группы вращаются синхронно вокруг связей C — O, показывает, что ни одна из этих моделей не может быть принята для эфиров ортомуравьиной кислоты, так как все они имеют значительное наложение полей действия сил Ван-дер-Ваальса метильной группы и атома водорода. Изучение дипольных моментов и межатомных расстояний моделей с синхронизированным движением двух OR-групп в одной плоскости и с третьей группой OR в плоскости связи C — H показывает, что модель B, фиг. 2, имеет наименьшее по площади перекрывание сфер действия сил Ван-дер Ваальса метильных групп и атома водорода. Однако дипольный момент этой модели равен 1,16 D и на 0,74 D меньше экспериментально найденной величины.

Таким образом, несмотря на то что средняя величина дипольного момента для эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислоты почти точно соответствует дипольному моменту молекулы с учетом свободного вращения трех OR-групп вокруг связей C — O, на основании изучения межатомных расстояний моделей эфиров мы считаем вращение OR-групп вокруг связей C — O в эфирах ортопропионовой и ортомуравьиной кислот невозможным.

Изучение моделей с синхронизированным движением трех алкокси-групп или попарно синхронным движением алкоксигрупп в двух взаимно перпендикулярных плоскостях также не позволило нам выяснить характер возможного колебания OR-групп в эфирах ортопропионовой и ортомуравьиной кислот, если принимать радиус действия сил Ван-дер-Ваальса для метильной и метиленной группы 2,0 Å, для атома водорода 1,2 Å. Вероятнее всего, OR-группы и цепь CH_3CH_2C — в эфирах ортопропионовой кислоты располагаются попарно в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (модель A фиг. 1); для эфиров ортомуравьиной кислоты наиболее вероятна модель B, фиг. 2, и модель, когда три OR-группы располагаются в плоскости, перпендикулярной плоскости связи C — H. Модель с попарным расположением алкоксигрупп в двух взаимно перпендикулярных плоскостях для эфиров ортопропионовой кислоты была предложена одним из нас и Юлдашевой на основании измерения парахоров эфиров ортопропионовой кислоты [4].

В последнее время нами были измерены дипольные моменты $Sb(OC_2H_5)_5$, $W(OC_6H_5)_6$ и $W(OC_6H_4CH_3)_6$. Дипольные моменты этих соединений оказались равными 2,29; 2,13 и 2,07 D соответственно. Эти соединения содержат 5 и 6 нерегулярных групп OC_2H_5, OC_6H_5, $OC_6H_4CH_3$ и построены симметрично. Вероятной структурой для них является модель бипирамиды с равносторонним треугольником для $Sb(OC_2H_5)_5$ и четырехугольником для $W(OC_6H_5)_6$ и $W(OC_6H_4CH_3)_6$ в основании. Рассматривая возможные модели для этих соединений, можно установить, что модель бипирамиды приводит к взаимной компенсации дипольных моментов связей Sb — O и W — O и дипольные моменты этих соединений обусловлены только расположением и количеством нерегулярных групп. Это условие позволило нам вычислить дипольные моменты жестких структур и модели со свободным вращением нерегулярных групп для этих эфиров, так как дипольные моменты связей Sb — O и W — O неизвестны.

Дипольный момент модели тригональной бипирамиды $Sb(OC_2H_5)_5$, при условии полного свободного вращения этоксигрупп вокруг соответствующих связей Sb — O, вычислялся по формуле Свайербели и Лендера [5] и равен 2,19 D, что почти соответствует экспериментально найденной величине 2,29 D. Дипольный момент модели тетрагональной бипирамиды $W(OC_6H_5)_6$ при условии полного свободного вращения шести нерегулярных феноксигрупп вокруг соответствующих связей W — O, вычисленный по формуле Свайербели и Лендера [5], равен 2,45 D и на 0,32 D больше экспериментально найденной величины 2,13 D. Дипольный момент модели $W(OC_6H_4CH_3)$ при условии полного свободного вращения шести групп $OC_6H_4CH_3$ вокруг связей W — O равен 2,93 D и на 0,8 D превышает экспериментально найденную величину.

При вычислении дипольных моментов молекулярных моделей нами принимались: дипольный момент связи $O — C_2H_5$ равным 1,12 D, связи $O — C_6H_5$ равным 1,0 D и дипольный момент связи $O — C_6H_4CH_3$ равным 1,20 D; соответствующие данные были вычислены из дипольного момента дифенилового эфира, равного 1,14 D, и дипольного момента $(C_6H_4CH_3)_2O$, равного 1,38 D [6]. Угол O — C — O равен 110°. Однако вычисление межатомных расстояний моделей, возможных при свободном вращении нерегулярных групп, с учетом ковалентного радиуса сурьмы 1,40 Å и ковалентного радиуса вольфрама, равного 1,39 Å, и эффективной толщины ароматической молекулы 3,7 Å [3],показывает, что полное свободное вра-

щение нерегулярных групп в соединениях $Sb(OC_2H_5)_5$ и $W(OC_6H_5)_6$ невозможно вследствие стерических затруднений между этоксильными группами и ароматическими кольцами.

Наименьшее наложение эффективной толщины ароматического кольца и сфер действия сил Ван-дер-Ваальса достигается в том случае, если ароматические кольца расположены в плоскости четырехугольного основания тетрагональной бипирамиды, а этоксигруппы расположены в плоскости треугольного основания тригональной бипирамиды. Тогда дипольный момент $Sb(OC_2H_5)_5$ обуславливается только расположением двух дипольных моментов связей — OC_2H_5, так как дипольные моменты трех связей $O — C_2H_5$ в плоскости треугольного основания бипирамиды взаимно компенсируются, и равен нулю, если дипольные моменты этих групп направлены в разные стороны, или равен 2,10 D, если дипольные моменты двух связей $O — C_2H_5$ направлены в одну сторону.

В молекуле $W(OC_6H_5)_6$ и $W(OC_6H_4CH_3)_6$ дипольные моменты четырех нерегулярных групп, расположенных в плоскости четырехугольного основания бипирамиды, также взаимно компенсируются и результирующий дипольный момент $W(OC_6H_5)_6$ и $W(OC_6H_4CH_3)_6$ равен нулю, если дипольные моменты связей $O — C_6H_5$ и связей $O — C_6H_4CH_3$ направлены противоположно, или равны 1,88 и 2,26 D соответственно, если дипольные моменты этих связей направлены в одну сторону. Дипольный момент $Sb(O \cdot C_2H_5)_5$ с учетом свободного вращения двух $O — C_2H_5$ групп равен 1,50 D, для $W(OC_6H_5)_6$ равен 1,33 D, для $W(O \cdot C_6H_4CH_3)_6$ равен 1,59 D.

Дипольный момент модели с наибольшим перекрыванием сфер действия сил Ван-дер-Ваальса равен для $Sb(OC_2H_5)_5$ 2,88 D и для $W(OC_6H_5)_6$ 3,76 D.

Таким образом, экспериментально найденные дипольные моменты для $Sb(OC_2H_5)_5$ 2,29 D, для $W(OC_6H_5)_6$ 2,13 D и для $W(OC_6H_4CH_3)_6$ 2,10 D не соответствуют ни максимальному, ни минимальному значению дипольных моментов, вычисленных для различных моделей. Дипольные моменты молекул с наименьшим наложением сфер действия сил Ван-дер-Ваальса: для $Sb(OC_2H_5)_5$ 1,50 D, для $W(OC_6H_5)_6$ 1,33 D и для $W(OC_6H_4CH_3)_6$ 1,59 D значительно отличаются от экспериментально найденных величин 2,29, 2,13, 2,10 D соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические константы и плотности бензольных растворов эфиров ортопропионовой и ортомуравьиной кислот определялись при 25°. Дипольные моменты подсчитывались по формуле:

$$\mu = 0{,}0127 . 10^{-18} \sqrt{(P_{\infty} - P_{эл.} - P_{ат.}) . 298},$$

где $MR = P_{эл.}$; $P_{ат.} = 5\% \ P_{эл.}$.

Эфиры ортопропионовой кислоты были получены нами реакцией переэтерификации этилортопропионата [4] соответствующим спиртом в присутствии концентрированной фосфорной кислоты и имели следующие константы (табл. 2).

Метиловый эфир ортомуравьиной кислоты синтезирован реакцией взаимодействия метилата натрия и хлороформа в эфирном растворе. Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты получен взаимодействием алкоголята натрия и хлороформа при охлаждении в спиртовом растворе [7]. Бутиловый эфир ортомуравьиной кислоты получен переэтерификацией этилового эфира ортомуравьиной кислоты н.бутиловым спиртом в присутствии фосфорной кислоты. Ортомуравьиные эфиры имели константы, приведенные в табл. 3.

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{25}	d_4^{25}	MR	
				вычислено	найдено
$CH_3CH_2C(OC_2H_5)_3$	60 (17)	1,3987	0,8826	48,69	48,30
$CH_3CH_2C(OC_3H_7)$-n	92,5—93 (14)	1,4100	0,8831	62,54	61,24
$CH_3CH_2C(OC_4H_9)_3$-n	117—117,5 (5 мм)	1,4208	0,8699	76,40	75,80
$CH_3CH_2C(OC_6H_{13})_3$	172—173,5 (4)	1,4329	0,8668	104,1	103,4
$CH_3CH_2C(OC_8H_{17})_3$	215—218 (3)	1,4404	0,8635	131,8	131,0

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{25}	n_D^{25}	MR	
				вычислено	найдено
$(CH_3O)_3CH$	99—99,5	0,9645	1,3795	26,60	26,45
$(C_2H_5O)_3CH$	145—146	0,8870	1,3909	39,44	39,69
$(C_4H_9O)_3CH$-n	112—113 (6)	0,8726	1,4187	67,16	67,17

Пентаэтоксисурьма с т. кип. 160—162° (4,5 мм) была получена взаимодействием алкоголята натрия и пятихлористой сурьмы в бензоле [8].

Гексафеноксивольфрам [9] с т. пл. 98° был получен реакцией взаимодействия вольфрамгексахлорида с 10 весовыми частями фенола. Осадок промывался спиртом, перекристаллизовывался из спирта. Темнокрасные иглы и листочки плавятся при 98°.

WO_3. Вычислено 0,02319 г
WO_3. Найдено 0,02320 г

Гекса(p-толилокси)вольфрам с т. пл. 134—135° получался взаимодействием 25 г p-крезола и 3 г шестихлористого вольфрама. Выделение хлористого водорода началось на холоду. Реакционная смесь нагревалась до кипения 10—15 мин.; получен раствор темновишневого цвета. При прибавлении небольшого количества абсолютного спирта и стояния в течение ночи при 0° выпали кристаллы черного цвета, которые были отсосаны, промыты на фильтре абсолютным спиртом; выход 2,7 г. После перекристаллизации из абсолютного спирта в аппарате Сокслета получены кристаллы черного цвета с т. пл. 130—131°. Остаток на фильтре черного цвета был экстрагирован кипящим бензолом. К бензольному раствору прилит равный объем спирта. Через некоторое время выпали кристаллы черного цвета. Перекристаллизацией из большого количества бензола были получены игольчатые кристаллы темногранатового цвета с т. пл. 134—135°.

WO_3. Вычислено 0,008864 г
WO_3. Найдено 0,0088 г

Диэлектрические константы, плотности и поляризации бензольных растворов различных концентраций исследуемых веществ при 25° приводятся в таблицах 4—14.

Таблица 4

$CH_3CH_2C(OC_2H_5)_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,006011	2,2861	0,8730	27,00	116,4
0,003364	2,2833	0,8725	26,93	123,3
0,007904	2,2970	0,8725	27,28	113,0
0,008967	2,2982	0,8725	27,35	108,5
0,010820	2,3029	0,8725	27,48	107,1
0,013280	2,3096	0,8725	27,66	106,1

$P_\infty = 128,0$; $P_{А+Э} = 50,7$;
$P_{ор} = 77,3$; $\mu = 1,93 D$

Таблица 5

$CH_3CH_2C(OC_3H_7)_3$ - *n*

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,004453	2,2913	0,8742	27,10	138,2
0,006032	2,2974	0,8742	27,26	136,2
0,007147	2,3008	0,8742	27,26	134,9
0,010150	2,3101	0,8742	27,64	130,9
0,011660	2,3166	0,8742	27,84	131,3
0,010910	2,3130	0,8742	27,73	130,4

$P_\infty = 141,0$; $P_{А+Э} = 64,30$;
$P_{ор} = 76,70$; $\mu = 1,92$ D

Таблица 6

$CH_3CH_2C(OC_4H_9)_3$ - *n*

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001843	2,2780	0,8740	26,80	142,1
0,002102	2,2790	0,8740	26,85	141,9
0,005449	2,2852	0,8740	27,16	125,7
0,003961	2,2831	0,8740	27,02	132,4
0,006794	2,2902	0,8740	27,29	129,5
0,004172	2,2847	0,8740	27,05	137,0

$P_\infty = 150,0$; $P_{А+Э} = 79,5$;
$P_{ор} = 70,5$; $\mu = 1,84$ D

Таблица 7

$CH_3CH_2C(OC_6H_{13})_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002816	2,2850	0,8746	27,04	183,2
0,004553	2,2885	0,8746	27,18	170,5
0,005591	2,2918	0,8746	27,41	169,5
0,006276	2,2931	0,8746	27,48	166,3
0,007104	2,2943	0,8746	27,57	162,6
0,007975	2,2975	0,8746	27,70	163,4

$P_\infty = 184,0$; $P_{А+Э} = 108,6$;
$P_{ор} = 75,4$; $\mu = 1,90$ D

Таблица 8

$CH_3CH_2C(OC_8H_{17})_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002116	2,2804	0,8734	27,02	215,6
0,002602	2,2821	0,8736	27,09	213,0
0,003980	2,2865	0,8734	27,34	209,9
0,003131	2,2830	0,8734	27,34	207,3
0,005117	2,2880	0,8734	27,48	198,9
0,005856	2,2904	0,8734	27,59	197,0

$P_\infty = 221,0$; $P_{А+Э} = 137,6$;
$P_{ор} = 83,4$; $\mu = 2,00$ D

Таблица 9

$HC(OCH_3)_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,004101	2,2887	0,8735	26,91	98,04
0,008074	2,3014	0,8742	27,11	87,38
0,012610	2,3120	0,8749	27,29	79,58
0,015600	2,3324	0,8751	27,62	89,77
0,026360	2,3665	0,8768	28,87	85,26
0,021400	2,3521	0,8764	27,90	86,45

$P_\infty = 100,0$; $P_{А+Э} = 26,72$;
$P_{ор} = 73,28$; $\mu = 1,88$ D

Таблица 10

$HC(OC_2H_5)_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002999	2,2848	0,8730	26,92	120,2
0,005883	2,2962	0,8730	27,14	114,1
0,008883	2,3088	0,8730	27,39	114,4
0,012150	2,3211	0,8730	27,65	110,4
0,01520	2,3330	0,8730	27,91	111,0
0,01753	2,3415	0,8730	28,08	110,0

$P_\infty = 117,0$; $P_{А+Э} = 41,67$;
$P_{ор} = 75,33$; $\mu = 1,90\ D$

Таблица 11

$HC(OC_4H_9)_3$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002468	2,2840	0,8728	26,96	149,0
0,004551	2,2924	0,8728	27,19	137,6
0,006772	2,3022	0,8728	27,45	142,9
0,008849	2,3114	0,8728	27,69	143,6
0,012040	2,3232	0,8728	28,04	141,5
0,010680	2,3185	0,8728	27,88	141,3

$P_\infty = 147,00$; $P_{А+Э} = 70,53$;
$P_{ор} = 76,47$; $\mu = 1,92\ D$

Таблица 12

$Sb(OC_2H_5)_5$

C_2	ε_{12}	d_{12}	n_D^{12}	MR_{12}	MR_2	P_{12}	P_2
0,002558	2,2929	0,8783	1,4959	26,20	70,22	27,02	189,9
0,003238	2,2960	0,8793	1,4960	26,25	71,09	27,11	181,0
0,004887	2,3058	0,8819	1,4960	26,32	71,00	27,31	170,3
0,003566	2,3091	0,8805	1,4959	26,25	65,85	27,29	217,2
0,005983	2,3162	0,8838	1,4959	26,35	69,40	27,50	177,7
0,007346	2,3302	0,0059	1,4958	26,43	69,19	27,72	176,9

$P_\infty = 185,0$; $P_{А+Э} = 75,60$; $P_{ор} = 109,4$; $\mu = 2,29\ D$; $P_{эл.} = 72,0$

Таблица 13

$W(OC_6H_5)_6$

C_2	ε_{12}	d_{12}	n_D^{12}	MR_{12}	MR_2	P_{12}	P_2
0,00048	2,2754	0,8755	1,4961	26,18	191,0	26,75	278,5
0,00087	2,2799	0,8767	1,4976	26,29	254,4	26,84	305,9
0,00135	2,2817	0,8784	1,4985	26,34	247,7	26,92	272,1
0,001530	2,2840	0,8798	1,4991	26,44	234,4	26,99	260,9
0,00061	2,2765	0,8774	1,4968	26,19	194,1	26,73	235,4

$P_\infty = 283,00$; $P_{А+Э} = 189,00$; $P_{ор} = 94,00$; $\mu = 2,13\ D$; $P_{эл.} = 180,0$

Таблица 14

$W(OC_6H_4CH_3)_6$

C_2	ε_{12}	d_{12}	n_D^{12}	MR_{12}	MR_2	P_{12}	P_2
0,00033	2,2738	0,8755	1,4953	26,12	98,79	26,67	254,8
0,00071	2,2788	0,8768	1,4968	26,24	234,1	26,64	317,0
0,00090	2,2797	0,8774	1,4967	26,26	212,5	26,87	303,3
0,001116	2,2819	0,8784	1,4977	26,34	242,0	26,92	301,6
0,001322	2,2842	0,8786	1,4984	26,40	262,5	26,98	315,6
0,0005	2,2769	0,8746	1,4963	26,22	300,5	26,79	397,7

$P_\infty = 310,0$; $P_{Э+А} = 218,4$; $P_{ор} = 91,6$; $\mu = 2,10\ D$; $P_{эл.} = 208,0$

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты этилового, н.пропилового, н. бутилового, гексилового и октилового эфиров ортопропионовой кислоты (среднее значение дипольного момента 1,92 *D*), метилового, этилового и н. бутилового эфиров ортомуравьиной кислоты (среднее значение 1,90 *D*).

2. Измерены дипольные моменты и рефракции пентаэтоксисурьмы (2,29 *D*), гексафеноксивольфрама (2,13 *D*) и гекса-*p*-толилоксивольфрама (2,10 *D*).

3. Вычисление межатомных расстояний различных молекулярных моделей с учетом радиуса сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных и метиленных групп 2,0 Å и радиуса сфер действия сил Ван-дер-Ваальса атома водорода 1,2 Å показывает, что свободное вращение нерегулярных групп в этих соединениях невозможно.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
25.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН 79, № 4, 599 (1951).
2. Н. В. Сиджвик, Природа связей в химических соединениях, Л., ОНТИ, 1930.
3. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 189.
4. Б. А. Арбузов и Л. К. Юлдашева, ДАН, 70, № 2, 231 (1950).
5. W. J. Svirbely u. J. Lander, J. Am. Chem. Soc. 70, 4121 (1948).
6. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, М., 1937, ОНТИ.
7. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, 1949, 554, И. Л.
8. H. Meerwein u T. Bersin, Ann. 476, 149 (1929).
9. H. Funk u. W. Baumann, Z. anorg. allg. Chem. 231, 264 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ПАРАХОРЫ МОНОЭФИРОВ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

Как было показано в предыдущих сообщениях, особенности структуры некоторых типов органических молекул, выражающиеся в наличии определенного расположения в пространстве длинных углеводородных цепей, легко обнаружить по величинам парахоров. При вычислении теоретических значений парахоров методом «групповых значений» эти особенности структуры проявляются в так называемых поправках на изгибание и параллельность цепей и уменьшают значение молекулярного парахора.

Наиболее интересным и недостаточно выясненным в настоящее время является вопрос о природе и причинах проявления поправок на параллельность. До сих пор нами изучались парахоры соединений, где уменьшение молекулярного парахора было вызвано взаимодействием между собой атомов углерода двух или трех цепей внутри одной молекулы и соответственным расположением цепей параллельно друг другу.

Интересным примером, где исключается возможность взаимодействия цепей внутри одной молекулы, являются моноэфиры этилфосфинистой кислоты. Моноэфиры этилфосфинистой кислоты являются аналогами диалкилфосфористых кислот, где одна углеводородная цепь расположена непосредственно у фосфора. Изучение их парахоров поэтому представляет также интерес в смысле выяснения вопроса о наличии или отсутствии в них ассоциации, имеющей место у некоторых диалкилфосфористых и фосфиновых кислот [1].

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные нами по парахорам ряда моноэфиров этилфосфинистой кислоты, синтезированных Ризположенским [2]; константы их приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	γ^{20}
CH_3	65—66 (11)	1,0795	1,4273	34,5
C_2H_5	68—69 (9)	1,0195	1,4242	30,8
n-C_3H_7	80 (9)	0,9866	1,4285	28,8
i-C_3H_7	69,5—70 (10)	0,9820	1,4233	27,7
n-C_4H_9	68 (1,5)	0,9753	1,4340	29,5
i-C_4H_9	86,5—87 (8)	0,9688	1,4300	28,1
C_6H_{13}	87,5—88 (1,5)	0,9507	1,4374	29,4
C_7H_{15}	102 (3,5)	0,9383	1,4395	29,1
C_8H_{17}	102,5—103 (1)	0,9316	1,4440	29,1
C_9H_{19}	122—123 (3,5)	0,9216	1,4430	29,4

В табл. 2 приведены теоретические значения парахоров, вычисленные для мономерной формы моноэфиров этилфосфинистой кислоты с учетом

β-поправки на изгибание эфирной цепи (—1,4 ед.) ([P] выч. I). Групповое значение $C_2H_5P\langle^{O(C)}_{OH}$ = 187,0 ед. вычислено обычным путем из парахора метилового эфира (поправка на β-углерод этильной цепи — 2,0 ед. [3] входит в групповое значение).

Таблица 2

$C_2H_5P\langle^{OR}_{OH}$	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$ I β-поправка	Отклонение в %	$[P]_{выч.}$ II	Поправка	Отклонение в %
CH_3	242,8	242,8	0	242,8	—	0
C_2H_5	282,0	281,0	+0,4	281,0	—1,4 β	+0,4
n-C_3H_7	319,5	321,0	—0,4	319,9	—2,5 β ½ ∥	—0,1
i-C_3H_7	318,2	317,0	+0,4	317,0	—2,8 2β	+0,4
n-C_4H_9	359,6	361,1	—0,4	358,8	—3,6 β ½ ∥·2	+0,2
i-C_4H_9	356,0	358,4	—0,7	356,2	—3,6 β ½ ∥·2	0
C_6H_{13}	436,5	441,2	—1,1	436,8	—5,8 β ½ ∥·4	0
C_7H_{15}	475,8	481,4	—1,1	475,9	—6,9 β ½ ∥·5	0
C_8H_{17}	514,1	521,6	—1,4	515,0	—8,0 β ½ ∥·6	—0,1
C_9H_{19}	553,7	561,8	—1,4	554,1	—9,1 β ½ ∥·7	0

Как видно из табл. 2, экспериментальные парахоры имеют уменьшенные значения по сравнению с теоретическими $[P]_{выч.}$ I. Полученные отклонения, превышающие ошибку опыта, нельзя отнести за счет недостаточной чистоты исследованных соединений. Повторные синтезы и очистка не изменяли значительно значений парахоров. Очевидно, что в этом случае уменьшенные парахоры можно было бы объяснить наличием структурных факторов, которые остались не учтены примененными поправками. Уменьшенные значения парахоров были получены для эфиров фумаровой кислоты [4], где вряд ли возможно предположить параллельное расположение цепей вследствие транс-положения карбоксильных групп, а также для эфиров терефталевой [5] кислоты и ряда других кислот, где взаимодействие цепей внутри одной молекулы также мало вероятно.

Совпадающие значения вычисленных и найденных парахоров для эфиров фумаровой и терефталевой кислот были получены при принятии структуры с параллельностью цепей разных молекул и, следовательно, при введении поправок к значению молекулярного парахора в — 1,1 ед. (1/2 ∥) на каждый углеродный атом эфирной цепи за β-углеродом.

Парахоры моноэфиров этилфосфинистой кислоты, вычисленные с учетом поправки на изгибание (β = — 1,4 ед.) и поправки на параллельность эфирных цепей разных молекул (1/2 ∥), приведены в табл. 2 $[P]_{выч.}$ II. Для приведенных в табл. 2 эфиров изостроения поправки на изгибание в изопропиловом эфире и на параллельность в изобутиловом эфире этилфосфинистой кислоты приняты как для главной, так и для боковой цепи*. Как видно из данных табл. 2, при принятии поправок на параллельность эфирных цепей двух молекул получается хорошее совпадение найденных значений парахоров с вычисленными.

Вторым интересным вопросом является возможность наличия ассоциации у моноэфиров этилфосфинистой кислоты. А. Е. Арбузов, Батуев и Виноградова [1] из данных спектров комбинационного рассеяния света низших диалкилфосфористых кислот от диметил- до дибутилфосфористой пришли к заключению о наличии ассоциации за счет водородных связей.

* Вопрос о необходимости принятия поправок на боковую цепь не может считаться окончательно выясненным.

В дальнейшем нами [6] на основании изучения парахоров диалкилфосфористых кислот было сделано заключение об ассоциации низших диалкилфосфористых кислот. Высшие диалкилфосфористые кислоты, начиная от дигексилфосфористой, оказались мономерными. Ассоциация диалкилфосфористых кислот за счет водородных связей была подтверждена Мейриком и Томсоном [7] изучением спектров комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров диметил-, диэтил- и диизопропилфосфористых кислот. В дальнейшем, однако, Беллами и Бичер [8] не подтвердили данных Мейрика и Томсона для инфракрасного спектра диэтилфосфористой кислоты.

Нами [9] были проведены криоскопические измерения молекулярных весов диалкилфосфористых кислот в бензоле и показано, что при увеличении концентрации молекулярный вес диметилфосфористой кислоты увеличивается, что указывает на то, что в жидком состоянии диметилфосфористая кислота ассоциирована [9]. Косолапов и Пауелл [10] указывают, что наши данные по увеличению молекулярных весов низших диалкилфосфористых кислот при увеличении концентрации получены для необычно высоких концентраций, и на основании определений молекулярных весов диэтил- и дибутилфосфористой кислот в разбавленных растворах считают их мономерными. Мономерной оказалась также и ди-(*p*-диметиламинофенил)фосфинистая кислота. Способность диалкилфосфористых кислот к образованию водородной связи Косолапов и Мак-Келлоух [11] пытались определить из теплот смешения их с хлороформом.

Данные для молекулярных весов диалкилфосфористых кислот получены нами как для низких, так и для необычно больших концентраций. В случае высоких концентраций к этим данным следует относиться с осторожностью и учитывать лишь тенденцию к возрастанию молекулярного веса. Следует отметить, что для ассоциированных жидкостей в растворителе, который разрушает водородную связь исследуемых веществ (диоксан), молекулярный вес заметно не увеличивается даже до концентраций 8—9 мол. на 100 мол. растворителя (уксусная кислота в диоксане) [12].

Из сказанного следует считать, что вопрос об ассоциации диалкилфосфористых кислот и близких к ним типов органических производных фосфора в жидком состоянии нельзя считать окончательно выясненным. С этой точки зрения изучение наличия или отсутствия ассоциации у кислых эфиров этилфосфинистой кислоты представляет интерес, так как, по мнению Косолапова [11], замещение RO-групп на R, непосредственно присоединенный к фосфору, должно увеличивать способность к образованию водородной связи.

На примере жирных кислот Гиблингом [13] установлено влияние ассоциации на величину молекулярного парахора. Для высших жирных кислот, ассоциированных в димерные комплексы, разница в значении парахора, приходящаяся на каждую группу CH_2 (Δ_{CH_2}), значительно превышает обычную разницу, равную 39,8 ед. Подобные расчеты мы произвели для исследованных эфиров, учитывая поправки на взаимодействие и без учета поправок. Разница, полученная с учетом поправок, не дает возможности судить об ассоциации моноэфиров этилфосфинистой кислоты.

Интересно указать, что групповое значение $C_2H_5P\begin{matrix}\diagup O(C)\\ \diagdown OH\end{matrix}$, вычисленное с учетом поправок из парахоров нонилового и октилового эфиров (186,6 ед.), очень близко к значению, полученному из парахора метилового эфира. Это также указывает на большую вероятность мономерной формы для эфиров этилфосфинистой кислоты. Парахоры, вычисленные из предположения димерности первых членов ряда, подобно диалкилфосфористым кислотам, не дают указаний на ассоциацию эфиров этилфосфинистой кислоты.

В дополнение к данным по парахорам моноэфиров этилфосфинистой кислоты нами были произведены криоскопические измерения. В табл. 3 приведены молекулярные веса, определенные в бензольных растворах различных концентраций.

Таблица 3

$C_2H_5P\langle^{OR}_{OH}$ мол. вес теорет.	Концентрация в мол. %	Мол. вес, найденный	$C_2H_5P\langle^{OR}_{OH}$ мол. вес теорет.	Концентрация в мол. %	Мол. вес, найденный
C_2H_5	0,37	122,4	C_6H_{13}		
122,1			178,2	0,27	181,6
	1,38	127,5		0,90	189,4
	2,06	129,7		1,67	194,5
	2,83	133,2		2,48	199,0
	4,41	135,7		3,77	199,8
n-C_3H_7	0,35	139,2	C_7H_{15}		
136,1	1,18	144,9	192,2	0,36	190,4
	1,74	148,1		0,97	197,5
	2,60	151,2		1,95	198,9
	3,39	152,0		2,72	197,5
	4,65	153,8		3,34	197,6
n-C_4H_9			C_8H_{17}		
150,1	0,34	150,6	206,2	0,16	203,4
	0,91	150,4		0,45	204,9
	2,27	155,4		0,93	211,5
	3,38	157,4		1,45	217,4
				2,15	221,2
				2,91	223,3
i-C_4H_9				3,58	220,7
150,1	0,31	150,0			
	1,00	155,1			
	2,13	156,9	C_9H_{19}	0,26	221,4
	2,98	158,9	220,3	0,67	225,3
				0,93	227,0

Как видно из табл. 3, с увеличением концентрации бензольных растворов почти в каждом случае наблюдается незначительное увеличение молекулярных весов, не превышающее 10% по отношению к мономерной форме даже при концентрациях в 3—4 мол. %. Однако на основании этих данных нельзя сделать окончательных выводов об отсутствии ассоциации у низших моноэфиров этилфосфинистой кислоты в жидком состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Найдены парахоры ряда моноэфиров этилфосфинистой кислоты от метилового до нонилового. Хорошее совпадение найденных и вычисленных значений парахора имеет место при принятии взаимодействия эфирных цепей разных молекул.

2. Данные парахоров и молекулярных весов, определенных криоскопически в бензоле, указывают скорее на мономерность изученных эфиров, нежели на их ассоциацию.

Научно-исследовательский институт химии
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, М. И. Батуев и В. С. Виноградова, ДАН 54, 603 (1946).
2. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 5, 956.
3. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 5, 468.
4. Б. А. Арбузов, ЖФХ, **27**, 983 (1953).
5. Б. А. Арбузов и З. З. Валеева, ЖФХ **27**, 788 (1953).
6. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 6, 617; ДАН **72**, 695 (1950).
7. C. J. Meyrick, H. W. Thomson, J. Chem. Soc., **1950**, 225.
8. L. J. Bellamy, L. Beecher, J. Chem. Soc., **1952**, 475.
9. В. С. Виноградова, Уч. зап. Каз. ун-та **110**, 31 (1950).
10. G. Kosolapoff, J. S. Powell, J. Chem. Soc. **1950**, 3535.
11. G. Kosolapoff, J. F. Mc Cullough, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5392 (1951).
12. Л. К. Юладашева, Уч. зап. Каз. ун-та **112**, 86 (1952).
13. T. W. Gibling, J. Chem. Soc. **1942**, 665.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ПАРАХОРЫ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ДИБУТИЛКАРБИНОЛА

Предложенный Гиблингом [1] метод групповых значений вычис-
ния молекулярного парахора позволяет сделать заключение о взаимо-
йствии углеводородных цепей эфирных групп в эфирах органических
неорганических кислот, аминах и некоторых других типах органических
единений как с центральными атомами («поправка на изгибание»),
к и между собой («поправка на параллельность»). В большинстве из-
енных методом парахоров соединений проявляется взаимодействие цепей
утри молекулы, однако в последнее время были получены изучением
рахоров указания на наличие взаимодействия углеводородных цепей
зных молекул [2].

При выяснении строения органических соединений методом парахоров
тавался невыясненным вопрос о поправках к значению молекулярного
рахора соединений с радикалами изостроения. Вместе с тем разветвле-
е углеводородных радикалов может оказывать значительное влияние
ряд физических свойств соединений, что, например, наглядно демон-
рируется последними работами Брэдли, Меротра и Уордлоу [3] над
коксильными производными кремния, титана и циркония. Брэдли,
ротра и Уордлоу приходят к заключению о наличии сильного интер-
лекулярного взаимодействия алкильных групп у перечисленных со-
инений.

При вычислении парахоров изостроения для поправок на параллель-
сть можно исходить из положения, что взаимодействуют между собой
шь главные цепи или происходит также взаимодействие и с боковыми
пями. Аналогичные положения могут быть рассматриваемы и для по
авок на изгибание цепей. Для эфиров угольной, малоновой [1] и сер-
стой кислот [4] с разветвленными цепями Гиблинг принимает поправки
параллельность только главных цепей.

В предыдущих работах нами приведены вычисления парахоров ряда
иров изостроения с учетом поправок на взаимодействие атомов углерода
к главных, так и боковых цепей. В таблице, где приведены вычисленные
рахоры этих эфиров с учетом взаимодействия и боковых цепей [5],
пущены опечатки. Ввиду этого мы приводим их повторно в табл. 1 с
й разницей, что парахоры изобутилового и изоамилового эфиров мало-
вой кислоты вычислены по групповому значению $(\mathrm{C})\mathrm{O}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\mathrm{CH_2}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\mathrm{O}(\mathrm{C})$ =
.73,5 ед., найденному из метилового эфира с внесением поправки—2,2 ед.
параллельность для углеродов метильных групп.

Как видно из табл. 1, приведенные данные не позволяют определенно
шить вопрос о необходимости введения поправок на боковую цепь, так
к резкой разницы в поправках не наблюдается. Однако в большинстве
учаев лучшие результаты получены с учетом поправок на боковую цепь.
авнение найденных парахоров изопропилфосфита [6] и изопропилфос-
та [5] с парахорами, вычисленными с принятием поправок на изгибание
все β-углеродные атомы эфирных цепей, показало хорошее совпадение.

Таблица 1

Наименование вещества	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Отклонение в %	Поправки
Диизобутилкарбонат	428,1	426,9 429,1	+0,3 —0,2	— 4,4 2 ‖ — 2,2 1 ‖
Диизоамилкарбонат	505,0	505,0 507,2	0 —0,4	— 6,6 3 ‖ — 4,4 2 ‖
Диизобутилмалонат	511,8	511,3 513,5	0 —0,3	— 8,8 4 ‖ — 6,6 3 ‖
Диизоамилмалонат *	586,9	589,2 591,4	—0,3 —0,7	—11,0 5 ‖ — 8,8 4 ‖
Диизобутилсульфит	450,6	449,0 451,2	+0,3 —0,1	— 6,0 2β; 2 ‖ — 3,8 2β; 1 ‖
Диизоамилсульфит **	525,7	527,1 529,3	—0,2 —0,7	— 8,2 2β; 3 ‖ — 6,0 2β; 3 ‖

* В статье [5] было напечатано диизоамилсульфит.
** Там же было напечатано диизоамилсульфат.

Учитывая структуру эфиров фосфористой кислоты с наличием парал-лельности двух эфирных цепей [7], мы произвели вычисления парахора триизобутилфосфита:

	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Отклонение в %	Поправки
i-$(C_4H_9O)_3P$	610,2	612,4	—0,3	—8,63β 2 ‖
		614,7	—0,7	—6,43β 1 ‖

Полученные данные также указывают на необходимость принятия попра-вок на параллельность для углеродов как главной, так и боковой цепей.

Гиблинг [4] приводит парахор триизобутилфосфата и не выводит по-правок для разветвленных эфирных цепей, ограничиваясь предположением, что метильные радикалы располагаются в пространстве симметрично PO-группе и поэтому поправки в этом случае должны иметь промежуточное значение. Воронков [8] на примере ортоэфиров и ацеталей делает заклю-чение, что поправки на параллельность у радикалов изостроения следует вводить только для главных цепей. Вычисления парахоров изопропило-вого и изоамилового эфиров янтарной и адипиновой кислот* с учетом параллельности главных и боковых цепей не дают дополнительных дан-ных. Разница в парахорах в этом случае составляет 0,1—0,2% и лежит в пределах ошибки опыта.

Как видно, рассмотрение литературных данных по парахорам соеди-нений изостроения не дает определенного решения вопроса о поправках. Для получения дополнительного материала нами были синтезированы эфи-ры дибутилкарбинола, где разницы в поправках имеют большие значения и проявляются резче. В табл. 2 полученные нами данные по парахорам дибутилкарбиниловых эфиров сравниваются с теоретическими значениями, вычисленными для двух возможных структур: с учетом взаимодействия атомов углерода только главных цепей и при принятии поправок на взаи-модействие для главных и боковых цепей.

Учитывая попарное расположение эфирных цепей в ортосиликатах [10] и их разветвление в дибутилкарбинильном радикале, поправки

* Найденные парахоры приведены в работе Фогеля [9].

Таблица 2

Наименование вещества	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Отклонение в %	Поправка
Дибутилкарбинилацетат	491,2	493,1	—0,3	— 1,4 2δ
Дибутилкарбинилкарбонат	818,6	820,2 826,9	—0,2 —0,8	—13,2 6 ‖ — 6,6 3 ‖
Дибутилкарбинилмалонат	900,3	902,3 911,1	—0,2 —1,2	—19,8 9 ‖ —11,0 5 ‖
Тетра(дибутилкарбинил)силикат . . .	1556,1	1566,8 1584,5	—0,6 —1,8	—46,4 8γ16 ‖ —28,8 8γ 8 ‖
Три(дибутилкарбинил)борат	1173,8*	1172,7 1190,9	+0,1 —1,4	—30,4 6γ10 ‖ —12,8 6γ 2 ‖

* Вычислен по γ и d_0, определенным при 60°.

параллельность принимаются 4 ‖ на δ-углероды и 4 ‖ на ε-углероды для каждой пары дибутилкарбинильных цепей, что в сумме дает 16 ‖ для молекулы тетра(дибутилкарбинил)силиката. Парахор дибутилкарбинилбората, вычисленный с учетом взаимодействия боковых цепей, включает поправку на параллельность для δ- и ε-углеродов двух дибутилкарбинильных цепей, расположенных по одну сторону BO_3-группы (8 ‖) и на δ- и ε-углероды третьей разветвленной цепи, находящейся по другую сторону BO_3-группы (2 ‖) [11].

Приведенные в табл. 2 данные с несомненностью указывают на необходимость принятия поправок на параллельность боковых цепей. Ошибки в случае учета поправок только на главные цепи достигают 0,8—1,5%. Парахоры, полученные для веществ, содержащих разветвленные цепи, в большинстве случаев меньше, чем парахоры их изомеров с нормальной цепью. Так, например, парахор тетранонилового эфира ортокремневой кислоты равен 1591,8 ед. [10] и отличается от парахора тетра(дибутилкарбинил)силиката на 35,7 ед. Разница же в сумме групповых значений этих эфиров составляет всего 10,4 ед. Таким образом, 25,3 ед. разницы в парахорах приходятся на разницу в поправках, которые вводятся на особенности строения эфиров с неразветвленными цепями и при разветвлении цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дибутилкарбинол был получен по методу [12] и имел т. кип. 88—88,5° (13 мм).

Дибутилкарбинилкарбонат получен переэтерификацией диэтилкарбоната. В реакцию взято дибутилкарбинола 12 г, этилкарбоната 4 г. Реакция проводилась в колбе с дефлегматором Видмера в присутствии металлического натрия как катализатора. После двух перегонок был получен чистый продукт (4 г) с т. кип. 156—156,5° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4330; d_0^{20} 0,8765; γ^{20} 27,1 дин/см.

Найдено %: C 72,62; H 12,18
$C_{19}H_{38}O_3$. Вычислено %: C 72,56; H 12,17

Дибутилкарбинилацетат. Из 10 г дибутилкарбинола и 5,5 г хлористого ацетила получено 9 г дибутилкарбинилацетата с т. кип. 206—207° (754 мм); n_D^{20} 1,4205; d_0^{20} 0,8577; γ^{20} 26,2 дин/см [13].

Дибутилкарбинилмалонат получен реакцией переэтерификации диэтилового эфира малоновой кислоты (5,5 г) дибутилкарбинолом (10 г) в

присутствии металлического натрия (небольшой кусочек). Отгонка этилового спирта происходила с трудом при температуре бани 80—115°. Отогналось 4 мл спирта. После двух перегонок было получено 5 г продукта с т. кип. 192—193° (7,5 мм); n_D^{20} 1,4415; d_0^{20} 0,9156; γ^{20} 28,5.

Найдено %: C 70,30; H 11,11
$C_{21}H_{40}O_4$. Вычислено %: C 70,74; H 11,31

Три(дибутилкарбинил)борат. Взято для переэтерификации 7 г тринормальнобутилбората и 15 г дибутилкарбинола. Бутиловый спирт отгонялся при температуре бани 180°. Отогналось 7 мл (6 г) спирта (по теорет. расчетам 6,6 г). Температура бани в конце отгонки спирта 240°. В результате двух перегонок был получен быстро кристаллизующийся продукт с т. кип. 167° (1,5 мм); d_0^{60} 0,8159; γ^{60} 22,33; т. пл. 55—56°.

Найдено %: B 2,45
$C_{27}H_{57}O_3B$. Вычислено %: B 2,45

Тетра(дибутилкарбинил)силикат получен реакцией переэтерификации тетраэтилортосиликата (6 г) дибутилкарбинолом (16 г). Реакция идет при внесении маленького кусочка металлического натрия. Спирта отогналось 5,2 мл (по теорет. расчетам 5,5 г) при температуре бани 155—160°, в конце отгонки температура бани 250° При перегонке в вакууме возвратилось 2 г дибутилкарбинола (73—75°, 5 мм) и получено 9 г эфира с т. кип. 200—201° (1 мм); n_D^{20} 1,4395; d_0^{20} 0,8718; γ^{20} 26,6.

Найдено %: C 72,06; H 12,56
$C_{36}H_{76}O_4Si$. Вычислено %: C 71,94; H 12,74

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы не описанные в литературе эфиры дибутилкарбинола угольной, малоновой, борной и ортокремневой кислот.

2. Найденные нами парахоры указывают на необходимость принятия поправок на параллельность главных и боковых цепей.

Научно-исследовательский институт химии им. А. М. Бутлерова Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 19. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., **1941**, 299.
2. Б. А. Арбузов, ЖФХ **27**, 983 (1953); Б. А. Арбузов и З. З. Валеева, ЖФХ, **27**, 788 (1953); Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 4, 622.
3. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlau, J. Chem. Soc., **1952**, 5020.
4. T. W. Gibling, J. Chem. Soc., **1944**, 380.
5. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 5, 465.
6. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН **54**, 797 (1946).
7. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 6, 733.
8. М. Г. Воронков, ЖФХ **23**, 1311 (1949).
9. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1948**, 624.
10. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН **60**, 779 (1948).
11. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ЖФХ **22**, 303 (1948).
12. Синтезы органических препаратов, М., 1936, ОНТИ, **4**, 41.
13. F. Malengreau, C., 1907, I, 1398.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЭТИЛДИЭТИЛАМИДОФОРМИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущей нашей работе [1] был описан синтез диэтиламидов эфиров фосфонмуравьиной кислоты. Изучая свойства синтезированных нами эфиров этилфосфинистой кислоты (полных) и неполных эфиров этилфосфинистой кислоты [2], мы получили ряд эфиров этилдиэтиламидоформилфосфоновой кислоты. Эти эфиры подобно диэтиламидам эфиров фосфонмуравьиной кислоты были получены двумя способами. Один из способов получения эфиров этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты — перегруппировкой А. Е. Арбузова [3] полных эфиров этилфосфинистой кислоты хлорангидридом диэтилкарбаминовой кислоты — был описан нами ранее [4].

В настоящей работе описывается синтез эфиров этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты действием хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на натриевые соли эфиров этилфосфинистой кислоты [5]:

$$C_2H_5P\begin{cases}OR\\(O)\,Na\end{cases} + ClOCN\,(C_2H_5)_2 = C_2H_5\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OR\\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}N\,(C_2H_5)_2\end{cases} + NaCl,$$

где $R = C_2H_5$ —; n-C_3H_7 —; i-C_3H_7 —; n-C_4H_9 —; i-C_4H_9 —;

n-C_6H_{13} —; n-C_7H_{15} —; n-C_8H_{17} —; n-C_9H_{19} —; n-$C_{10}H_{21}$ —.

Необходимо заметить, что выход эфиров этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты в этом случае ниже, чем при перегруппировке полных эфиров этилфосфинистой кислоты хлорангидридом диэтилкарбаминовой кислоты [4].

Физические свойства полученных эфиров представлены в таблице.

Следует отметить, что при рассмотрении таблицы физических свойств обращает на себя внимание тот факт, что молекулярная рефракция найденная отличается от молекулярной рефракции вычисленной приблизительно на одну и ту же величину, в среднем на 137. Это указывает на то, что для эфиров такого строения значение атомной рефракции азота и фосфора следует принять иное, чем было принято нами для расчета молекулярной рефракции.

Значение атомной рефракции фосфора мы приняли 4,27° [6]. Для азота *AR* была принята — 2,49 [7]. Остальные значения атомных рефракций айзенлоровские.

Таблица

Формула эфира	Т. кип. в °C	(р в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
$C_2H_5P(=O)(OC_2H_5)C(=O)N(C_2H_5)_2$	107—108	(2)	1,0538	1,4630	57,82	56,59	40
$C_2H_5P(=O)(OC_3H_7\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	112—113	(2)	1,0346	1,4622	62,54	61,21	36,8
$C_2H_5P(=O)(OC_3H_7\text{-}i)C(=O)N(C_2H_5)_2$	133—134	(9)	1,0286	1,4595	62,58	61,21	35,1
$C_2H_5P(=O)(OC_4H_9\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	111—112	(0,5)	1,0208	1,4625	67,20	65,82	42,3
$C_2H_5P(=O)(OC_4H_9\text{-}i)C(=O)N(C_2H_5)_2$	145—146,5	(9)	1,0170	1,4610	67,26	65,82	45,7
$C_2H_5P(=O)(OC_6H_{13}\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	131—132	(2,5)	0,9725	1,4500	76,65	75,05	34,8
$C_2H_5P(=O)(OC_7H_{15}\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	143—145	(2)	0,9817	1,4565	80,75	79,67	30
$C_2H_5P(=O)(OC_8H_{17}\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	137—138	(0,5)	0,9782	1,4618	85,80	84,29	42
$C_2H_5P(=O)(OC_9H_{19}\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	145—147	(1,5)	0,9702	1,4612	90,38	88,91	55
$C_2H_5P(=O)(OC_{10}H_{21}\text{-}n)C(=O)N(C_2H_5)_2$	160—162	(1,5)	0,9630	1,4600	94,84	93,52	53,5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез этилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 1 г натрия (избыток 0,3 г) и ~80 мл эфира. Затем было прилито 4 г этилового эфира этилфосфинистой кислоты. Колба нагревалась в течение 2 час. на водяной бане. Избыток натрия удалялся и к эфирному раствору натриевой соли этилового эфира этилфосфинистой кислоты приливалось (через капельную воронку) 4,3 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты, после чего колба нагревалась 1 час на водяной бане. Осадок хлористого натрия отделялся на центрифуге, а остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме из арбузовской колбы.

В результате двухкратной фракционированной разгонки из колбы А. Е. Арбузова был выделен этиловый эфир этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 107—108° (2 мм); d_4^{20} 1,0538; n_D^{20} 1,4630; найдено MR 57,82; вычислено для $C_9H_{20}O_3PN$ MR 56,59; выход 2,9 г, или 40% от теорет.

Найдено %: P 13,85; 13,92
$C_9H_{20}O_3PN$. Вычислено %: P 14,03

Во всех последующих опытах синтез проводился аналогичным образом.

Синтез н.пропилового эфира, этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. В реакцию было взято 3,8 г н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты, 0,7 г натрия (брался с избытком) и 3,8 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Полученный эфир имеет следующие константы: т. кип. 112—113° (2 мм); d_4^{20} 1,0346; n_D^{20} 1,4622; найдено MR 62,54; вычислено для $C_{10}H_{22}O_3PN$ MR 61,21; выход 2,4 г, или 36,8% от теорет.

Найдено % P: 13,12; 13,26
$C_{10}H_{22}O_3$ PN. Вычислено % P: 13,19

Синтез изопропилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. В реакцию взято 0,6 г натрия (брался с избытком), 2,5 г изопропилового эфира этилфосфинистой кислоты и 2,5 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Изопропиловый эфир этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 133—134° (9 мм); d_4^{20} 1,0286; n_D^{20} 1,4595; найдено MR 62,58; вычислено для $C_{10}H_{22}O_3PN$ MR 61,21; выход эфира 1,5 г, или 35% от теорет.

Найдено %: P 13,12; 13,00
$C_{10}H_{22}O_3PN$. Вычислено %: P 13,19

Получение н.бутилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. Для синтеза эфира было взято: 1,5 г натрия (брался с избытком), 6,0 г бутилового эфира этилфосфинистой кислоты, 5,4 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. н.Бутиловый эфир этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 111—112° (0,5 мм); d_4^{20} 1,0208; n_D^{20} 1,4625; найдено MR 67,20; вычислено для $C_{11}H_{24}O_3PN$ MR 65,82; выход 4,2 г, или 42,3% от теорет.

Найдено %: P 12,41; 12,55
$C_{17}H_{24}O_3PN$. Вычислено %: P 12,42

Получение изобутилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. В реакцию взято 1 г натрия (брался с избытком), 4,2 г изобутилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3,8 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Изобутиловый эфир этилдиэтиламидоформил-

фосфиновой кислоты был получен в количестве 3,2 г, или 45,7% от т
рет. Константы эфира: т. кип. 145—146,5° (9 мм); d_4^{20} 1,0170; n_D^{20} 1,46
найдено *MR* 67,26; вычислено для $C_{11}H_{24}O_3PN$ *MR* 65,82.

Найдено %: P 12,25; 12,33
$C_{11}H_{24}O_3PN$. Вычислено %: P 12,42

Синтез н.гексилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфинов кислоты. Для синтеза эфира было взято 1,4 г натрия (с избытком), н. гексилового эфира этилфосфинистой кислоты и 5,5 г хлорангидри диэтилкарбаминовой кислоты. н. Гексиловый эфир этилдиэтиламидоф милфосфиновой кислоты получен в количестве 3,9 г, или 34,8% от т рет.; т. кип. 131—132° (2,5 мм); d_4^{20} 0,9725; n_D^{20} 1,4500; найдено *M* 76,65; вычислено для $C_{13}H_{28}O_3PN$ *MR* 75,05.

Найдено %: P 11,02; 10,95
$C_{13}H_{28}O_3PN$. Вычислено %: P 11,18

Синтез н.гептилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфинов кислоты. В реакцию взято: 1 г натрия (с избытком), 5,5 г н. гекси вого эфира этилфосфинистой кислоты и 3,9 г хлорангидрида диэтилкар миновой кислоты. н. Гептиловый эфир этилдиэтиламидоформилфосфино кислоты был получен в количестве 2,5 г, или 30% от теорет.; т. ки 143—145° (2 мм); d_4^{20} 0,9817; n_D^{20} 1,4565; найдено *MR* 80,75; вычисле для $C_{14}H_{30}O_3PN$ *MR* 79,67.

Найдено %: P 10,67; 10,69
$C_{14}H_{30}O_3PN$. Вычислено %: P 10,65

Синтез н.октилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфиновой ки лоты. Для синтеза бралось: 1 г натрия (с избытком); 5,3 г н. октилово эфира этилфосфинистой кислоты и 3,5 г хлорангидрида диэтилкарбам новой кислоты. Полученный н. октиловый эфир этилдиэтиламидоформи фосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 137—138° (0,5 м d_4^{20} 0,9782, n_D^{20} 1,4618; найдено *MR* 85,80; вычислено для $C_{15}H_{32}O_3$I *MR* 84,29; выход эфира 3,5 г, или 42% от теорет.

Найдено %: P 10,36; 10,28
$C_{15}H_{32}O_3PN$. Вычислено %: P 10,18

Синтез н.нонилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфи вой кислоты. Синтез проводился из 1,5 г натрия (с избытком), 7,2 н. нонилового эфира этилфосфинистой кислоты и 4,5 г хлорангидрида д этилкарбаминовой кислоты. Фракционированной разгонкой продуктов р акции в вакууме из арбузовской колбы выделен н. нониловый эфир эти диэтиламидоформилфосфиновой кислоты со следующими константам т. кип. 145—147° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9702; n_D^{20} 1,4612; найдено *MR* 90,3 вычислено для $C_{16}H_{32}O_3PN$ *MR* 88,91; выход 5,8 г, или 55% от теор

Найдено %: P 9,65; 9,61
$C_{16}H_{32}O_3PN$. Вычислено %: P 9,73

Синтез н.децилового эфира этилдиэтиламидоформилфосфинов кислоты. Для синтеза эфира было взято 1 г натрия (с избытком), 6 децилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3,5 г хлорангидрида д этилкарбаминовой кислоты. Фракционированной разгонкой продуктов р акции в вакууме из колбы А. Е. Арбузова был выделен н. децилов эфир этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты. Полученный эфир им следующие константы: т. кип. 160—162° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9630; n_D^{20} 1,460

найдено *MR* 94,84; вычислено для $C_{17}H_{34}O_3PH$ *MR* 93,52: выход 4,6 г, или 53,5 % от теорет.

Найдено %: P 9,32; 9,28
$C_{17}H_{34}O_3PN$. Вычислено %: P 9,3

ВЫВОДЫ

Действием хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на натриевые соли неполных эфиров этилфосфинистой кислоты получены эфиры этилдиэтиламидоформилфосфиновой кислоты.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 847.
2. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 956.
3. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб., 1905 г.
4. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 854.
5. A. Michaelis u. Th. Becker, Ber. 30, 1003 (1897).
6. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 219.
7. I. Kuhoff a. E. Rait, J. Am. Chem. Soc. 59, 40 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 4



А. Н. ПУДОВИК и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 16. СИНТЕЗ ЭФИРОВ МОНО-, ДИФОСФОН- И ТИОФОСФОНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Как было показано одним из нас, диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов очень легко присоединяются к эфирам непредельных одноосновных и двуосновных карбоновых и кетокарбоновых кислот [1], непредельным нитрилам [2], альдегидам [3] и кетонам [4], ацетату винилового спирта [5], иминам [6] с образованием, соответственно, эфиров фосфонкарбоновых кислот, их нитрилов и амидов, эфиров кетофосфиновых и непредельных оксифосфиновых эфиров, эфиров фосфонэтилацетата, замещенных аминофосфиновых эфиров и др. Из эфиров непредельных карбоновых кислот в реакциях с диалкилфосфористыми кислотами были использованы эфиры акриловой, метакриловой, кротоновой, коричной, малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот. Эфиры фосфонкарбоновых кислот в большинстве случаев были получены с высокими выходами.

Недавно Кабачник и Мастрюкова описали синтез диалкилтиофосфористых кислот [7]. Диалкилтиофосфористые кислоты были также в 1950—1951 гг. получены в нашей лаборатории Никоноровым и нами и применены для синтеза эфиров кетотиофосфиновых и непредельных окситиофосфиновых кислот [8]. В продолжение этих исследований нам представилось интересным провести присоединение диалкилтиофосфористых кислот к эфирам непредельных карбоновых кислот, синтезировать неизвестные до настоящего времени эфиры тиофосфонкарбоновых кислот и изучить их свойства. Присоединение проводилось в присутствии алкоголятов натрия. Протекание реакций может быть изображено следующей схемой:

$$(RO)_2PSH + RONa \rightleftarrows (RO)_2PSNa + ROH$$

$$R'\overset{\delta+}{C}H = \overset{\delta-}{C}R'' - COOR''' + (RO_2)\,PSNa^{+} \rightarrow R'CH(P(S)(OR)_2) - CR''NaCOOR'''$$

или

$$R' - CH(P(S)(OR)_2) - CR'' = C(ONa)(OR''') \xrightarrow{(RO)_2PSH} R' - CH(P(S)(OR)_2) - CHR'' - COOR''' + (RO)_2P(S)Na \text{ и т. д.,}$$

где $R = C_2H_5$, n- C_3H_7, n- C_4H_9, i-C_4H_9; $R' = H$, CH_3, C_6H_5, $COOR'''$;
$R'' = H$, CH_3; $R''' = CH_3, C_2H_5$, n- C_3H_7; изо-C_4H_9, n- C_4H_9.

Необходимо отметить, что при проведении реакций присоединения диалкилтиофосфористых кислот к эфирам непредельных кислот, содержащих отличные радикалы в карбоксильных группах, вследствие переэтерификации не удавалось во всех случаях получить совершенно чистых продуктов. В чистом виде эфиры тиофосфонкарбоновых кислот были синтезированы при использовании диалкилтиофосфористых кислот, эфиров карбоновых кислот и алкоголятов спиртов с одинаковыми радикалами в алкоксильных и карбоксильных группах. Константы и выходы полученных эфиров диалкилтиофосфонкарбоновых кислот приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2P(=S)—CH_2CH_2COOCH_3$	110 (1,5)	1,1225	1,4652	86
2	$(C_2H_5O)_2P(=S)—CH_2CH(CH_3)—COOCH_3$	98—98,5 (0,5)	1,0975	1,4646	88
3	$(C_3H_7O)_2P(=S)—CH_2—CH(CH_3)—COOC_3H_7$	136—136,5 (1)	1,0340	1,4630	83
4	$(C_4H_9O)_2P(=S)—CH_2—CH(CH_3)—COOC_4H_9$-*n*	159 (0,5)	1,0061	1,4600	81
5	$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)—CH_2—CH(CH_3)—COOC_4H_9\text{-}i$	145 (1)	1,0000	1,4600	70
6	$(C_6H_5O)_2P(=S)—CH(CH_3)—CH_2COOC_2H_5$	108—109 (1)	1,0777	1,4612	80
7	$(C_2H_5O)_2P(=S)—CH(C_6H_5)—CH_2—COOC_2H_5$	158,5 (1)	1,1278	1,5112	76
8	$(C_2H_5O)_2P(=S)—CH(COOC_2H_5)—CH_2—COOC_2H_5$	146,5 (1)	1,1319	1,4630	78

Как видно, эфиры тиофосфонпропионовой, тиофосфонизомасляной, тиофосфонфенилпропионовой, тиофосфонянтарной кислот были получены с достаточно высокими выходами.

При омылении метилового эфира β-(диэтилтиофосфон)-пропионовой кислоты была получена кислота с т. пл. 162—162,5°. При вскрытии трубки и выпаривании раствора чувствовался сильный запах сероводорода. Анализ полученной кислоты показал полное отсутствие в ней серы. Анализ на фосфор дал результаты, очень близкие к теоретически вычисленным для β-фосфонпропионовой кислоты. А. Е. Арбузов дает для β-фосфонпропио-

новой кислоты т. пл. 166—166,5°. Смешанная проба из кислоты, полученной омылением эфира β-(диэтилтиофосфон)-пропионовой кислоты с β-фосфонпропионовой кислотой, синтезированной омылением эфира β-(диэтилфосфон)-пропионовой кислоты, плавилась при 162—163°.

Таким образом, процесс омыления эфира β-(диэтилтиофосфон)-пропионовой кислоты протекает с отщеплением серы от тиофосфоновой группы и заменой ее на кислород

$$(RO)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-CH_2CH_2COOR \xrightarrow[H_2O]{2HCl} (HO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2CH_2COOH + 2RCl + ROH + H_2S.$$

Для того чтобы убедиться, что отщепление серы от тиофосфоновой группы, происходящее в процессе омыления эфира β-(диэтилтиофосфон)-пропионовой кислоты, не случайно, был синтезирован и далее омылен этиловый эфир этилтиофосфиновой кислоты. И в этом случае, хотя и менее легко и полно, также наблюдалось отщепление серы.

В одной из наших предыдущих работ было показано [1], что кислые эфиры этил- и фенилфосфинистой кислоты легко присоединяются к эфирам акриловой и метакриловой кислот с образованием эфиров соответствующих карбоксиалкилфосфиновых кислот. Аналогичным путем нами были синтезированы продукты присоединения указанных выше кислот и к эфирам кротоновой, коричной и малеиновой кислот. Константы и выходы синтезированных эфиров карбоксиэтилфосфиновых кислот сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)(C_2H_5)P(=O)-CH(CH_3)-CH_2-COOC_2H_5$	118—120 (1,5)	1,4492	1,0564	78
2	$(C_2H_5O)(C_6H_5)P(=O)-CH(CH_3)-CH_2-COOC_2H_5$	154—155 (1,5)	1,5025	1,1128	77
3	$(C_2H_5O)(C_2H_5)P(=O)-CH(C_6H_5)-CH_2-COOC_2H_5$	157—158 (0,5)	1,5040	1,1048	76
4	$(C_3H_7O)(C_2H_5)P(=O)-CH(C_6H_5)-CH_2-COOC_2H_5$	164—166 (1)	1,5012	1,0844	69
5	$(C_2H_5O)(C_2H_5)P(=O)-CH(COOC_2H_5)-CH_2-COOC_2H_5$	142 (1)	1,4481	1,1142	60
6	$(C_3H_7O)(C_2H_5)P(=O)-CH(COOC_2H_5)-CH_2-COOC_2H_5$	151—152,5 (0,5)	1,4510	1,1015	57

При омылении этих эфиров получены: α-метил-β-карбоксидиэтилфосфиновая кислота с т. пл. 82—82,5°, α-фенил-β-карбоксидиэтилфосфиновая кислота с т. пл. 138—138,5° и α, β-дикарбоксидиэтилфосфиновая кислота с т. пл. 131—131,5°.

Интересные результаты получены при присоединении эфиров кислот эсфора к эфирам фенилпропиоловой кислоты. В результате присоеди- эния диметилфосфористой и диэтилфосфористой кислот к метиловому и тиловому эфирам фенилпропиоловой кислоты, как при эквимолекуляр- эм соотношении реагентов, так и избытке диалкилфосфористых кислот, олучены в чистом виде только эфиры дифосфонфенилпропионовой ки- ιоты. Строение продуктов присоединения точно не установлено, но ве- эятнее всего, что фосфоновые группы в них расположены у обоих угле- одных атомов:

$$C_6H_5C \equiv C-COOC_2H_5 + 2\,(RO)_2POH \xrightarrow{RONa} C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle P(=O)(OR)_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle P(=O)(OR)_2}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

При омылении продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты метиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты получена дифосфонфенил- опионовая кислота с т. пл. 113—115°. В результате присоединения ди- илтиофосфористой кислоты к этиловому эфиру фенилпропиоловой кис- оты выделены продукты присоединения как одной, так и двух молекул ислоты:

$$C_6H_5C \equiv C-COOC_2H_5 + (C_2H_5O)_2PSH \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\to C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle P(=S)(OC_2H_5)_2}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 + C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle P(=S)(OC_2H_5)_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle P(=S)(OC_2H_5)_2}{|}}{CH}-COOC_2H_5.$$

При присоединении этилового эфира этилфосфинистой кислоты к эти- вому эфиру фенилпропиоловой кислоты удалось выделить только про- кт присоединения одной молекулы кислого эфира. К диэтиловому эфи- ацетилендикарбоновой кислоты диэтилтиофосфористая кислота присо- иняется очень легко, причем в качестве главного продукта реакции обра- ется продукт присоединения двух молекул кислоты:

$$C_2H_5OOC-C \equiv C-COOC_2H_5 + 2\,(C_2H_5O)_2P(=S)H \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\to C_2H_5OOC-\underset{\underset{\displaystyle P(=S)(OC_2H_5)_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle P(=S)(OC_2H_5)_2}{|}}{CH}-COOC_2H_5.$$

Из нижекипящих фракций, несмотря на повторные разгонки, не уда- сь выделить продукты присоединения одной молекулы. Константы и ходы эфиров карбоксиалкилфосфиновых и тиофосфиновых кислот, по- ченных присоединением диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых слот, этилового эфира этилфосфинистой кислоты к эфирам фенилпро- оловой и ацетилендикарбоновой кислот, представлены в табл. 3.

Продукты присоединения двух молекул диэтилфосфористой и диэтил- эфосфористой кислот к эфирам фенилпропиоловой и ацетилендикарбо- вой кислот представляют собой очень густые жидкости, хорошо раство- мые в спирте и эфире, не растворимые в воде.

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$C_6H_5-CH(P(O)(OCH_3)_2)-CH(P(O)(OCH_3)_2)-COOCH_3$	210—212 (4)	1,5072	—	46
2	$C_6H_5CH(P(O)(OC_2H_5)_2)-CH(P(O)(OC_2H_5)_2)-COOCH_3$	208 (2)	1,4939	1,2086	50
3	$C_6H_5CH(P(O)(OC_2H_5)_2)-CH(P(O)(OC_2H_5)_2)-COOC_2H_5$	202 (0,5)	1,4915	1,1754	47
4	$C_6H_5-C(P(S)(OC_2H_5)_2)=CH-COOC_2H_5$	168—169 (1)	1,5369	1,1534	32
5	$C_6H_5-CH(S-P(OC_2H_5)_2)-CH(COOC_2H_5)-P(S)(OC_2H_5)_2$	212 (1)	1,5271	—	15
6	$C_6H_5-C(P(O)(C_2H_5)(OC_2H_5))=CH-COOC_2H_5$	147—148 (0,5)	1,5082	1,1054	30
7	$C_2H_5OOC-CH(S-P(OC_2H_5)_2)-CH(P(S)(OC_2H_5)_2)-COOC_2H_5$	185 (1)	1,4885	1,1890	21

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к метилакрилату. реакционной смеси, состоящей из 8,5 г диэтилтиофосфористой кислоты 4,8 г метилакрилата, медленно, по каплям, прибавлялся концентрирова ный раствор этилата натрия в растворе абсолютного этилового спирт Реакция протекала с сильным разогреванием. Раствор этилата натрі прибавлялся до прекращения разогревания смеси; всего ~10 капел Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. В резул тате разгонки было получено 12 г метилового эфира β-диэтилтиофо фонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 1) и на дне колбы остало небольшое количество смолистой массы.

Найдено %: P 13,17; 13,24
$C_8H_{17}O_4PS$. Вычислено %: P 12,92

Омыление метилового эфира β-диэтилтиофосфонпропионовой кислот 4,3 г эфира нагревались с 45 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты в паянной трубке при 130—140° в течение 8 час. При вскрытии трубки об ружен сильный запах сероводорода. После многократного упариван реакционной смеси, при периодическом доливании ее дестиллиров ной водой, соляная кислота и сероводород были удалены. При дальн шем упаривании раствора из него выпали кристаллы, которые после тр

кратной перекристаллизации из воды и сушки на воздухе плавились при 162—162,5°.

Найдено %: P 20,24; 20,20
$C_3H_7O_4SP$. Вычислено %: P 18,23
$C_3H_7O_5P$. Вычислено %: P 20,13

Анализ на серу дал отрицательный результат. Смешанная проба с синтезированной β-фосфонпропионовой кислотой депрессии температуры плавления не дала.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к метилметакрилату. Реакция проводилась с 6,6 г диэтилтиофосфористой кислоты и 4,3 г метилметакрилата в присутствии этилата натрия. В результате получено 9,6 г метилового эфира α-метил-β-диэтилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 2).

Найдено %: P 12,51
$C_9H_{19}O_4PS$. Вычислено %: P 12,21

Присоединение дипропилтиофосфористой кислоты к пропилметакрилату. Взято 5,3 г дипропилтиофосфористой кислоты и 3,7 г пропилметакрилата. Реакция проводилась в присутствии пропилата натрия. Было получено 6,8 г пропилового эфира α-метил-β-дипропилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 3).

Найдено %: P 10,00
$C_{13}H_{27}O_4PS$. Вычислено %: P 10,19; 10,29

Присоединение дибутилтиофосфористой кислоты к бутилметакрилату. Реакция проводилась с 4,1 г дибутилтиофосфористой кислоты и 2,8 г бутилметакрилата в присутствии бутилата натрия. В результате реакции получено 5,6 г бутилового эфира α-метил-β-дибутилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 4).

Найдено %: P 9,17; 9,23
$C_{16}H_{33}O_4PS$. Вычислено %: P 8,81

Присоединение диизобутилтиофосфористой кислоты к изобутилметакрилату. Реакция проводилась с 3,5 г диизобутилтиофосфористой кислоты с 2,4 г изобутилметакрилата в присутствии изобутилата натрия. Было получено 4,2 г изобутилового эфира α-метил-β-диизобутилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 5).

Найдено %: P 9,22; 9,11
$C_{16}H_{33}O_4PS$. Вычислено %: P 8,81

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к этиловому эфиру кротоновой кислоты. Взято 4,6 г диэтилтиофосфористой кислоты и 3,4 г этилового эфира кротоновой кислоты. Получено 6,1 г этилового эфира β-метил-β-диэтилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 6).

Найдено %: P 11,68; 11,64
$C_{10}H_{21}O_4PS$. Вычислено %: P 11,57

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к этиловому эфиру коричной кислоты. В реакцию взято 3 г диэтилтиофосфористой кислоты и 3 г этилового эфира коричной кислоты. Реакция проводилась в присутствии этилата натрия. В результате получено 5,2 г этилового эфира фенил-β-диэтилтиофосфонпропионовой кислоты (табл. 1, соединение 7).

Найдено %: P 9,57; 9,70
$C_{15}H_{23}O_4PS$. Вычислено %: P 9,39

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к диэтиловому эфиру малеиновой кислоты. Реакция проводилась с 2,5 г диэтилтиофосфористой

кислоты и 2,8 г диэтилового эфира малеиновой кислоты в присутствии эти
лата натрия. Получено 4,1 г диэтилового эфира диэтилтиофосфонянтарно
кислоты (табл. 1, соединение 8).

Найдено %: P 9,75; 9,68
$C_{12}H_{23}O_6PS$. Вычислено %: P 9,51

Присоединение этилового эфира этилфосфинистой кислоты к эти ловому эфиру кротоновой кислоты. Реакция проводилась с 2,6 г этило вого эфира этилфосфинистой кислоты и 2,4 г этилового эфира кротонов кислоты в присутствии этилата натрия. Получено 3,7 г этилового эфир α-метил-β-(карбоксиэтил)-диэтилфосфиновой кислоты (табл. 2, соедине ние 1).

Найдено %: P 13,22; 13,40
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 13,14

Присоединение этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к эти ловому эфиру кротоновой кислоты. Реакция проводились с 3,9 г этилово эфира финилфосфинистой кислоты и 2,6 г этилового эфира кротонов кислоты в присутствии этилата натрия. В результате реакции получен 5 г этилового эфира α-метил-β-(карбоксиэтил)-этилфенилфосфиново кислоты (табл. 2, соединение 2).

Найдено %: P 10,91
$C_{14}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 10,91

Омыление этилового эфира α-метил-β-(карбоксиэтил)-этилфенилфо финовой кислоты. 4,1 г эфира нагревались с 4 мл разбавленной соля ной (1 : 1) кислоты в запаянной трубке при температуре 140° в течени 8 час. После многократного выпаривания при периодическом добавлени к реакционной смеси воды и окончательном ее упаривании выпал кристаллы в количестве 2,3 г. После трех перекристаллизаций из вод получена чистая α-метил-β-карбоксидиэтилфосфиновая кислота с т. п 82—82,5° в количестве 1,5 г. Выход 70% от теорет.

Найдено %: P 13,33
$C_{10}H_{13}O_4P$. Вычислено %: P 13,59

Присоединение этилового эфира этилфосфинистой кислоты к этиловом эфиру коричной кислоты. В реакцию взято 3,9 г этилового эфира этилфосф нистой кислоты и 5,7 г этилового эфира коричной кислоты. Получено 7,3 этилового эфира α-фенил-β-(карбоксиэтил)-диэтилфосфиновой кисло (табл. 2, соединение 3).

Найдено %: P 10,49
$C_{15}H_{23}O_4P$. Вычислено %: P 10,40

Омыление этилового эфира α-фенил β-(карбоксиэтил)-диэтилфосфин вой кислоты. 4,9 г эфира нагревались с 40 мл разбавленной соляной кисл ты (1:1) в запаянной трубке при температуре 140° в течение 8 час. Пос многократного выпаривания, при периодическом добавлении к реакцио ной смеси воды и окончательном ее упаривании, выпали кристаллы в к личестве 3,2 г. После двух перекристаллизаций из воды они плавили при 138—138,5°. Выход кислоты 82% от теорет.

Найдено %: P 12,66
$C_{11}H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 12,80

Присоединение н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты к эт ловому эфиру коричной кислоты. Реакция проводилась с 2,4 г. н. пропил вого эфира этилфосфинистой кислоты и 3,1 г этилового эфира коричн кислоты в присутствии пропилата натрия. Получено 3,8 г н. пропилово эфира α-фенил-β-(карбоксиэтил)-диэтилфосфиновой кислоты (табл. соединение 4).

Найдено %: P 9,79; 9,88
$C_{16}H_{25}O_4P$. Вычислено %: P 9,93

Присоединение этилового эфира этилфосфинистой кислоты к диэтиловому эфиру малеиновой кислоты. В реакцию взято 2,1 г этилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3 г диэтилового эфира малеиновой кислоты. Получено 3 г этилового эфира α, β-ди(карбэтоксиэтил)-диэтилфосфиновой кислоты (табл. 2, соединение 5).

Найдено %: P 10,46; 10,54
$C_{12}H_{23}O_6P$. Вычислено %: P 10,56

Присоединение н.пропилового эфира этилфосфинистой кислоты к диэтиловому эфиру малеиновой кислоты. Взято 2,5 г н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3,15 г диэтилового эфира малеиновой кислоты. Реакция проводилась в присутствии этилата натрия. Получено 3,2 г н. пропилового эфира α, β-ди(карбэтоксиэтил)-диэтилфосфиновой кислоты (табл. 2, соединение 6).

Найдено %: P 9,90; 9,93
$C_{13}H_{25}O_6P$. Вычислено %: P 10,06

Омыление н. пропилового эфира α, β-ди(карботоксиэтил)-диэтилфосфиновой кислоты. 6 г эфира нагревались с 40 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) в запаянной трубке при температуре 140° в течение 8 час. После многократного выпаривания реакционной смеси, при периодическом доливании ее дистиллированной водой, при окончательном упаривании из нее выпали кристаллы в количестве 3 г. Перекристаллизовать их из воды и других растворителей не удалось. Кристаллы были тщательно промыты метилэтилкетоном. Температура плавления кристаллов 131—131,5°. Выход кислоты 75% от теорет.

Найдено %: P 14,67
$C_6H_{11}O_6P$. Вычислено %: P 14,76

Присоединение диметилфосфористой кислоты к метиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. Реакция проводилась с 6,2 г димстилфосфористой кислоты и 10 г метилового эфира фенилпропиоловой кислоты в присутствии этилата натрия. В результате реакции получено 7,3 г метилового эфира α, β-ди-(диметилфосфон)-фенилпропионовой кислоты (табл. 3, соединение 1). При стоянии вещество закристаллизовывалось. После перекристаллизации из бензола кристаллы плавились при 109—111°.

Найдено %: P 16,24; 16,37
$C_{14}H_{22}O_8P_2$. Вычислено %: P 16,32

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к метиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. Реакция проводилась с 14,6 г диэтилфосфористой кислоты и 7,5 г метилового эфира фенилпропиоловой кислоты в присутствии этилата натрия. Получено 12,5 г метилового эфира α,β-ди-(диэтилфосфон)-фенилпропионовой кислоты (табл. 3, соединение 2).

Найдено %: P 14,02; 13,98
$C_{18}H_{30}O_8P_2$. Вычислено %: P 14,24

Омыление метилового эфира α,β-ди-(диэтилфосфон)-фенилпропионовой кислоты. 4,5 г эфира нагревались в трубке с разбавленной (1 : 1) соляной кислотой в течение 6 час. при 130°. После многократного выпаривания реакционной смеси с водой в процессе окончательного упаривания из нее выпали кристаллы с т. пл. 113—115°.

Найдено %: P 19,8; 19,95
$C_9H_{12}O_8P_2$. Вычислено %: P 20,00

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. В реакцию взято 10 г диэтилфосфористой кислоты и 5,5 г этилового эфира фенилпропиоловой кислоты. Получено 7 г этилового эфира α,β-ди-(диэтилфосфон)-фенилпропионовой кислоты (табл. 3, соединение 3).

Найдено %: P 13,96; 13,88
$C_{19}H_{32}O_8P_2$. Вычислено %: P 13,78

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. Реакция проводилась с 10,8 г диэтилтиофосфористой кислоты и 6,1 г этилового эфира фенилпропиоловой кислоты в присутствии этилата натрия. В результате разгонки реакционной смеси получено 2,5 г этилового эфира β-(диэтилтиофосфон)-коричной кислоты (табл. 3, соединение 4) и 2,4 г этилового эфира α,β-ди-(диэтилтиофосфон)-фенилпропионовой кислоты (табл. 3, соединение 5). Вещество представляет собой очень густую вязкую жидкость.

Анализ соединения 4

Найдено %: P 9,75; 9,68
$C_{15}H_{21}O_4PS$. Вычислено %: P 9,45

Анализ соединения 5

Найдено %: P 12,66; 12,87
$C_{19}H_{32}O_6P_2S_2$. Вычислено %: P 12,86

Присоединение этилового эфира этилфосфинистой кислоты к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. Взято 4,2 г этилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3 г этилового эфира фенилпропиоловой кислоты. Продукт присоединения получен в количестве 1,5 г (табл. 3, соединение 6).

Найдено %: P 10,57
$C_{19}H_{32}O_6P_2$. Вычислено %: P 10,45

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к диэтиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. Реакция проводилась с 7,2 г диэтилтиофосфористой кислоты и 4 г диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Получено 2,3 г диэтилового эфира α,β-ди-(диэтилтиофосфон)-янтарной кислоты (табл. 3, соединение 7).

Найдено %: P 13,25; 13,00
$C_{16}H_{32}O_8P_2S_2$. Вычислено %: P 12,97

ВЫВОДЫ

1. В результате присоединения диэтилтиофосфористой кислоты к эфирам акриловой, метакриловой, коричной и малеиновой кислот, с высокими выходами получены эфиры диалкилтиофосфонпропионовой, диалкилтиофосфонизомасляной, диалкилтиофосфонфенилпропионовой и диалкилтиофосфонянтарной кислот.

2. Осуществлено присоединение эфиров этил- и фенилфосфинистых кислот к эфирам кротоновой, коричной и малеиновой кислот.

3. Присоединением диалкилфосфористых кислот, этилового эфира этилфосфинистой кислоты и диэтилтиофосфористой кислоты к эфирам фенилпропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот синтезированы эфиры диалкилфосфон- и диалкилтиофосфонкоричной кислоты, эфиры ди-(диалкил-

фосфон) и ди-(диэтилтиофосфон)-фенилпропионовой кислоты, эфиры ди-(диэтилтиофосфон)-янтарной кислоты.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
1.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, ДАН 85, 349 (1952), ЖОХ 22, 473, 1143, 2047 (1952); 21, 1837 (1952), Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 5, 926; А. Н. Пудовик и Д. Х. Ярмухаметова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 721; № 5, 902.
2. А. Н. Пудовик, ДАН 85, 349 (1952).
3. А. Н. Пудовик и Ю. П. Китаев, ЖОХ 22, 467 (1952); А. Н. Пудовик и Г. А. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 932.
4. А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 462, 1371 (1952).
5. А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 473 (1952).
6. А. Н. Пудовик, ДАН 83, 865 .(1952), А. Н. Пудовик и М. В. Корчемкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 940.
7. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 727
8. А. Н. Пудовик и Г. А. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 932.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

А. В. КИРСАНОВ

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА С АМИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ *

Во всех учебниках, руководствах и справочниках по органической химии указывается, что при действии пятихлористого фосфора на незамещенные амиды карбоновых кислот образуются хлорокись фосфора и амидхлориды:

$$RCONH_2 + PCl_5 \rightarrow POCl_3 + RCCl_2NH_2.$$

Однако выделить амидхлориды в чистом состоянии не удается, так как они крайне нестойки и в условиях образования расщепляются

$$RCCl_2NH_2 \rightarrow HCl + RCCl = NH,$$

т. е. получаются хлороводород и имидхлориды, которые также расщепляются, и конечными продуктами являются нитрилы карбоновых кислот:

$$RCCl = NH \rightarrow HCl + RC \equiv N.$$

Такой механизм реакции между пятихлористым фосфором и амидами карбоновых кислот был предложен еще в 1858 г. Жераром [1], в 1877 г. изучался экспериментально Валлахом [2] и с тех пор безоговорочно принят всеми учеными, исследовавшими реакцию пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот [3].

Между тем Валлах встретился с несколькими реакциями, которые не могли быть объяснены его схемой, и потребовали дополнительных объяснений; из них наиболее существенны следующие: при действии пятихлористого фосфора на амид трихлоруксусной кислоты Валлах [2] получил не амидхлорид, а фосфорсодержащее соединение состава и молекулярного веса, отвечающего формуле C_2Cl_6ONP, и приписал ему строение $CCl_3CCl = NPOCl_2$. Чтобы объяснить механизм образования этого вещества, Валлах выдвинул дополнительную схему, согласно которой образующийся при реакции имидхлорид может вступать во взаимодействие с хлорокисью фосфора:

$$RCCl = NH + POCl_3 \rightarrow HCl + RCCl = POCl_2,$$

т. е. с образованием хлорангидридов имидхлорид-N-фосфорных кислот. Соединения подобного типа были получены впоследствии Штейнкопфом [4], который принял для них механизм образования и структуру, предложенную Валлахом.

Следует отметить, что при обсуждении возможного строения фосфорсодержащего соединения, полученного из амида трихлоруксусной кислоты и пятихлористого фосфора, Валлах обсуждает только две формулы, а именно $CCl_3CONClPCl_2$ и $CCl_3CCl = NPOCl_2$ и упускает третью теоретически возможную формулу $CCl_3CON = PCl_3$. Кроме того, следует отме-

* Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 23.IV.1954 г.

тить, что дополнительное предположение о реакции имидхлоридов с хлорокисью фосфора экспериментально не проверено, ничем не подтверждено и, повидимому, вызвано только желанием обязательно объяснить механизм реакции через промежуточное образование амидхлоридов или имидхлоридов.

Вторым обстоятельством, не укладывающимся в схему Валлаха, было найденная им реакция амидхлорида, полученного из оксамэтана, со спиртами и фенолами [5]. При этой реакции вместо ожидаемых иминоэфиров, которые должны были образоваться по схеме:

$$C_2H_5COCCl_2NH_2 + HOR \rightarrow C_2H_5OCOC\begin{cases} OR \\ NHCl \end{cases} + HCl,$$

в действительности получились хлористый этил и эфиры оксаминовой кислоты и того спирта, который был взят в реакцию, т. е. процесс шел по схеме:

$$C_2H_5OCOCl_2NH_2 + HOR \rightarrow C_2H_5Cl + HCl + ROCOCONH_2.$$

Сколько-нибудь вероятного объяснения механизма этой реакции Валлах не дал.

В 1909 г. Титерлей и Уоррел [6] изучали действие пятихлористого фосфора на бензамид и установили, что первым продуктом реакции, повидимому, является вещество состава $C_6H_5CONPCl_3$, но выделить это вещество в чистом состоянии им не удалось. Подвергая действию влаги воздуха раствор первоначального продукта реакции, Титерлей и Уоррел получили с почти количественным выходом хлорангидрид бензоиламидофосфорной кислоты $C_6H_5CONHPOCl_2$, который при нагревании количественно распадался на бензонитрил, хлороводород, хлорокись фосфора и метафосфорную кислоту.

Несмотря на все эти противоречия, схема Валлаха с момента ее опубликования (1877 г.) до настоящего времени не подвергалась критике и приводится как неоспоримая истина не только в справочниках, но даже во всех элементарных учебниках органической химии.

Недавно было найдено, что амиды сульфокислот легко и количественно реагируют с пятихлористым фосфором с выделением хлороводорода и образованием соответствующих трихлорфосфазосульфонсоединений по схеме:

$$RSO_2NH_2 + PCl_5 \rightarrow 2HCl + RSO_2N = PCl_3.$$

Реакция имеет общий характер и одинаково легко проходит для сульфаминовой кислоты [7], сульфамида [8], амидов ароматических сульфокислот [9] и амидов ациклических сульфокислот.

Механизм реакции пятихлористого фосфора с амидами серной кислоты, вероятно, следующий. Сначала к координационно-ненасыщенному атому азота присоединяется ион PCl_4^+

$$RSO_2NH_2 + PCl_4^+ \rightarrow RSO_2\underset{\displaystyle |\atop PCl_4}{NH_2^+}$$

Затем нестойкий промежуточный продукт стабилизируется с отщеплением хлороводорода и протона:

$$RSO_2\underset{\displaystyle |\atop PCl_4}{NH_2^+} \rightarrow HCl + RSO_2N = PCl_3 + H^+.$$

Протон реагирует с ионом PCl_6^- с образованием хлороводорода и PCl_5, который тотчас же распадается на ионы PCl_4^+ и PCl_6^-.

Амиды карбоновых кислот не являются в полном смысле аналогами амидов сульфокислот, но атом азота амидов карбоновых кислот также координационно не насыщен и также связан с двумя атомами водорода, как и атом азота амидов сульфокислот. Поэтому есть все основания полагать, что реакция пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот должна протекать по такому же механизму, как и для амидов сульфокислот, т. е. с образованием трихлорфосфазоацилов, по схеме:

$$RCONH_2 + PCl_4^+ \rightarrow \underset{\displaystyle PCl_4}{RCONH_2^+} \rightarrow H^+ + HCl + RCO = NPCl_3.$$

Однако несомненно было бы ошибочным предполагать, что свойства трихлорфосфазосульфонацилов должны быть аналогичны свойствам трихлорфосфазосульфонсоединений. В первую очередь эти два класса соединений должны различаться по своей термической стойкости. При расщеплении трихлорфосфазоацилов должны образоваться хлорокись фосфора и стойкие, термодинамически «выгодные» нитрилы,

$$RCON = PCl_3 \rightarrow POCl_3 + RCN.$$

Поэтому термическое расщепление трихлорфосфазоацилов должно идти очень легко и с хорошими выходами.

При термическом расщеплении трихлорфосфазосульфонсоединений должны получаться хлорокись фосфора и нестойкие, повидимому, термодинамически не слишком «выгодные», до настоящего времени еще неизвестные, алкил или арилсульфаны

$$RSO_2N = PCl_3 \rightarrow POCl_3 + RSON.$$

Поэтому термическое расщепление трихлорфосфазосульфонсоединений должно идти трудно и с плохими выходами, что подтверждается опытными данными [10].

Таким образом, имеются достаточно серьезные экспериментальные и теоретические соображения, чтобы сомневаться в правильности схемы Валлаха, и можно предположить, что в действительности при действии пятихлористого фосфора на амиды карбоновых кислот образуются не амидхлориды, а трихлорфосфазоацилы, которые легко распадаются на хлорокись фосфора и нитрилы

$$RCONH_2 + PCl_5 \rightarrow 2HCl + RCON = PCl_3 + POCl_3 + RCN.$$

Образование имидхлоридов легко объясняется последующим действием хлороводорода на нитрилы, $RCN + HCl \rightarrow RCCl = NH$ или, вернее, $RC \equiv NH^+ + Cl^-$. Последняя реакция не нуждается в подтверждении, так как это обычный способ получения имидхлоридов [11]. Вновь предложенный механизм реакции не объясняет, однако, образования амидхлоридов, которые по общепринятой схеме Валлаха являются первыми продуктами реакции. При детальном ознакомлении с оригинальными работами Валлаха было установлено, что при реакции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот ни одного амидхлорида типа $RCCl_2NH_2$, в чистом состоянии Валлах не получил. Сырые продукты, полученные Валлахом, анализировались только на хлор, причем данные анализов очень далеки от рассчитанных теоретически, и часто лучше подходят к составу трихлорфосфазоацилов, чем к составу амидхлоридов.

При изучении реакции ацетамида и бензамида с пятихлористым фосфором Валлаху не удалось выделить никаких индивидуальных веществ и поэтому он пишет: «ацетамид не подходящая модель для изучения ре-

акции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот» и в качестве модели выбирает этиловый эфир оксаминовой кислоты, так называемый оксамэтан. Этот выбор следует признать очень неудачным, так как щавелевая кислота и ее амиды резко отличаются по свойствам как от обычных одноосновных карбоновых кислот, так и от всех прочих двуосновных карбоновых кислот и их амидов. Достаточно вспомнить хотя бы исключительно легкую окисляемость щавелевой кислоты и ее производных, резко отличающую ее от подавляющего большинства остальных насыщенных карбоновых кислот, или характерную реакцию эфиров щавелевой кислоты с пятихлористым фосфором. Кроме того, необходимо было считаться с возможностью реакции пятихлористого фосфора не только с карбамидной группой, но и с карбэтоксилом. Поэтому данные, полученные для оксамэтана, нельзя переносить механически на амиды всех прочих карбоновых кислот. Однако и эти данные, если их рассмотреть критически, ни в коем случае не говорят о том, что первым продуктом реакции оксамэтана с пятихлористым фосфором является соответствующий амидхлорид. Валлах сообщает, что при действии одной молекулы пятихлористого фосфора на оксамэтан реакция проходит без выделения хлороводорода и получается бесцветная, прозрачная жидкость, выделяющая по охлаждении кристаллы, но выделить кристаллы в чистом состоянии Валлаху не удалось. Содержание хлора в этом веществе в лучшем случае было на 4,12% меньше, чем должно быть в амидхлориде. Другие анализы не делались. Никаких характерных реакций, доказывающих, что данное вещество действительно является амидхлоридом, проведено не было, если не считать термического расщепления сырого продукта реакции, которое дало с низким выходом циануголный эфир.

Кроме того, Валлах подробно описывает образование из реакционной смеси под влиянием влаги воздуха индивидуального вещества состава $C_4H_6O_3Cl_4NP$, обсуждает возможное строение этого вещества и выражает удивление по поводу того, что это вещество несомненно образуется только в присутствии влаги воздуха. Образование данного вещества нельзя примирить с гипотезой Валлаха о первичном образовании амидхлорида строения $C_2H_5OCOCCl_2NH_2$, так как совершенно невероятно, чтобы под влиянием влаги воздуха хлорокись фосфора могла присоединяться к амидхлориду, а в отсутствие влаги воздуха вещество не образуется. Валлах не приводит никаких объяснений образования соединения $C_4H_6O_3Cl_4NP$ и тем не менее считает, что образование амидхлоридов при действии пятихлористого фосфора на амиды карбоновых кислот вполне доказано. Таким образом, внимательное рассмотрение работы Валлаха показывает, что образование амидхлорида при действии пятихлористого фосфора на оксамэтан не только не доказано, но и весьма мало вероятно.

Реакцию пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот изучал не только Валлах, но и ряд других ученых [3, 4, 6]. Никому из них не удалось выделить амидхлориды и никто не доказал их образования при действии пятихлористого фосфора на незамещенные амиды карбоновых кислот сколько-нибудь надежными косвенными путями. Таким образом, нет никаких надежных экспериментальных данных о том, что при реакции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот получаются амидхлориды. Только благодаря большому авторитету Валлаха как ученого его необоснованные и неверные выводы относительно реакции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот были приняты без всякой критики и в течение более 75 лет считались безусловно верными.

Для окончательного решения вопроса необходимо было экспериментально изучить реакцию пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот и проверить и уточнить противоречивые и неясные результаты Валлаха по реакции пятихлористого фосфора с оксамэтаном.

В качестве первой модели был выбран бензамид, так как данные полученные для бензамида с небольшими оговорками, можно перенести

на амиды других карбоновых кислот. Оказалось, что пятихлористый фосфор легко реагирует с бензамидом. Если проводить реакцию между эквивалентными количествами реагентов в растворе четыреххлористого углерода при 70°, то процесс заканчивается в течение нескольких минут. При этом выделяется ~ 90% хлороводорода соответственно схеме:

$$C_6H_5CONH_2 + PCl_5 \rightarrow 2HCl + C_6H_5CON = PCl_3.$$

После удаления растворителя в вакууме при 70° остается бесцветная, прозрачная жидкость, вскоре нацело закристаллизовывающаяся. Количество сырого продукта отвечает 97,7% приведенной выше схемы. Температура плавления сырого продукта 58° (шарик термометра в жидкости, исчезновение последнего кристалла). Вещество кристаллизуется из петролейного эфира, кипящего при 85—95°. Выход вполне чистого вещества 78,0% от теорет., т. пл. 60—61°. Состав и молекулярный вес вещества отвечают формуле $C_6H_5CONPCl_3$. Продукт легко реагирует с водой, спиртами, фенолами. При нагревании количественно распадается на хлорокись фосфора и бензонитрил. При действии влаги воздуха в бензольном растворе или, лучше, при действии 1 г-мол. безводной муравьиной кислоты в бензольном растворе, с почти количественным выходом получается хлорангидрид бензоиламидофосфорной кислоты, полученной ранее Титерлеем.

Таким образом, нет никаких сомнений, что данное вещество является трихлорфосфазобензоилом $C_6H_5CON = PCl_3$ или продуктом его изомеризации — хлорангидридом N-фосфорной кислоты имидхлорида бензойной кислоты, $C_6H_5CCl = NPOCl_2$. Такая изомеризация не исключена, так как фосфор обладает большим сродством к кислороду. Почти теоретический выход сырого вещества, близкие температуры плавления сырого и чистого вещества, высокий выход хлороводорода и отсутствие в отгоне заметных количеств хлорокиси фосфора полностью исключают схему Валлаха для реакции амида бензойной кислоты с пятихлористым фосфором и подтверждают вполне строго правильность предложенной выше новой схемы.

Естественно, встает вопрос, почему же Валлах и впоследствии Титерлей и Уоррел не получили трихлорфосфазобензоила? Это объясняется очень просто. Трихлорфосфазобензоил получается с почти количественным выходом только в том случае, если смесь пятихлористого фосфора, бензамида и четыреххлористого углерода немедленно после смешения сразу резко нагреть по меньшем мере до 50—60° и после окончания реакции тотчас же отогнать полностью растворитель в хорошем вакууме. Если смесь будет стоять до нагревания при комнатной температуре или реакцию провести при 30° или оставить смесь стоять после проведения реакции, то выходы трихлорфосфазобензоила резко падают и выделение его становится практически невозможным. Валлах вовсе не заметил этого своеобразного явления. Титерлей и Уоррел хотя и заметили, но не нашли ему объяснения.

Объяснение же оказалось очень простым. Хлороводород чрезвычайно сильно катализирует реакцию расщепления трихлорфосфазобензоила на хлорокись фосфора и бензонитрил. В отсутствие хлороводорода реакция идет быстро и количественно только выше 100°. При комнатной температуре, конечно, в отсутствие влаги, трихлорфосфазобензоил можно хранить по меньшей мере в течение нескольких месяцев без значительного разложения, хотя слабый запах бензонитрила появляется уже через несколько часов. В присутствии хлороводорода, например, в растворе четыреххлористого углерода, насыщенного хлороводородом, расщепление идет очень быстро и почти нацело заканчивается в течение 20—30 час. при комнатной температуре. Интересно, что пятихлористый фосфор никакого каталитического действия не оказывает, в его присутствии (5%) трихлорфосфазобензоил в растворе четыреххлористоого углерода при комнатной температуре не изменяется в течение трех суток. Следовательно, чтобы полу-

чить хорошие выходы трихлорфосфазобензоила надо вести реакцию и выделение вещества в условиях, обеспечивающих возможно быстрое и полное удаление хлороводорода.

Остается решить вопрос о строении трихлорфосфазобензоила, т. е. выяснить, не изомеризуется ли он в процессе получения в хлорангидрид N-фосфорной кислоты имидхлорида бензойной кислоты:

$$C_6H_5CON = PCl_3? \rightarrow ?\ C_6H_5CCl = POCl_2.$$

Вполне строго строение продукта реакции пятихлористого фосфора с бензамидом можно установить только при помощи физических методов исследования, что будет сделано впоследствии. В настоящее время строение трихлорфосфазобензоила удалось доказать химическим путем.

При действии на трихлорфосфазобензоил сухого фенолята натрия в бензольном растворе, при температуре не выше 80°, почти с количественным выходом образуется хорошо кристаллизующийся трифениловый эфир бензоилимидофосфорной кислоты (трифеноксифосфазобензоил)

$$C_6H_5CON = PCl_3 + 3C_6H_5ONa \rightarrow 3NaCl + C_6H_5CON = P(OC_6H_5)_3.$$

При перегонке или при хранении при комнатной температуре в течение недели в присутствии следов хлороводорода трифениловый эфир бензоилимидофосфорной кислоты количественно ращепляется на бензонитрил и трифениловый эфир фосфорной кислоты по схеме:

$$C_6H_5CON = P(OC_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5CN + OP(OC_6H_5)_3.$$

Это расщепление доказывает, что трифениловый эфир бензоилимидофосфорной кислоты, а следовательно, и трихлорфосфазобензоил действительно являются фосфазосоединениями, а не их изомерами с феноксигруппой и атомом хлора при атоме углерода:

$$\underset{\displaystyle OC_6H_5}{C_6H_5\overset{}{C}} = NPO\,(OC_6H_5)_2 \text{ и } \underset{\displaystyle Cl}{C_6H_5C} = NPOCl_2,$$

так как мало вероятно, чтобы из $C_6H_5CCl = NPOCl_2$ и $3C_6H_5ONa$ при 80° получился трифениловый эфир бензоилимидофосфорной кислоты, и мало вероятно, чтобы в сравнительно мягких условиях феноксигруппа «перескочила» от углерода к пятивалентному фосфору. Переход атома кислорода от углерода к фосфору вполне обычен и наблюдается часто. Таким образом, можно считать доказанным, насколько это возможно чисто химическими методами, что первым продуктом реакции пятихлористого фосфора с бензамидом является трихлорфосфазобензоил.

Еще Валлах [2] получил из амидов дихлор- и трихлоруксусных кислот соединения состава $RCONPCl_3$ и приписал им, без всякого к тому основания, строение $RCCl{=}NPOCl_2$. Образование этих соединений, опять-таки без всяких экспериментальных оснований, Валлах объяснил схемой:

$$RCONH_2 + PCl_5 \rightarrow RCCl_2NH_2 + POCl_3;$$

$$RCCl_2NH_2 \rightarrow HCl + RCCl = NH + HCl;$$

$$RCCl = NH + POCl_3 \rightarrow HCl + RCCl = NPOCl_2.$$

Впоследствии Штейнкопф [4] получил несколько аналогичных соединений для амидов ряда замещенных уксусных кислот и принял для них строение и схему образования, предложенную Валлахом.

Если бы схема Валлаха была верной, то конечные фосфорсодержащие продукты должны были бы получаться не только из пятихлористого фосфора и амидов карбоновых кислот, но также из имидхлоридов и хлорокиси фосфора. Ни Валлах, ни Штейнкопф таких опытов не ставили. Для окончательного опровержения схемы Валлаха были поставлены много-

численные опыты, в самых разнообразных условиях, взаимодействия имидхлоридов с хлорокисью фосфора и нитрилов с хлорокисью фосфора и хлороводородом. Ни в одном случае не удалось получить трихлорфосфазоацилы. Следовательно, схема Валлаха для образования фосфорсодержащих продуктов реакции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот безусловно неверна, и все соединения этого типа, полученные Валлахом и Штейнкопфом, имеют строение $RCON=PCl_3$, а не $RCCl=POCl_2$, и образовались по общей схеме, приведенной выше. Все данные, полученные для реакции бензамида с пятихлористым фосфором, подтверждены на амидах нескольких замещенных бензойных кислот.

Следующим модельным веществом для изучения реакции пятихлористого фосфора с амидами карбоновых кислот был выбран уретан. Если бы реакция для уретана шла по схеме Валлаха, то продуктами реакции были бы соответствующий амидхлорид, имидхлорид, этиловый эфир циановой кислоты и этиловый эфир циануровой кислоты. Если бы реакция шла с отщеплением хлористого этила, то получились бы циановая и затем циануровая кислоты по схемам:

$$NH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[+PCl_5]{} NH_2CCl_2OC_2H_5 \rightarrow NH = CClOC_2H_5\ ;$$

$$NH = CClOC_2H_5 \nearrow N \equiv COC_2H_5 \rightarrow C_3N_3(OC_2H_5)_3$$
$$NH = CClOC_2H_5 \searrow N \equiv COH \rightarrow C_3H_3(OH)_3$$

Ни один из этих продуктов в действительности не образуется. На самом деле реакция идет по общей схеме и почти количественно получается этиловый эфир трихлорфосфазоугольной кислоты:

$$C_2H_5OCONH_2 + PCl_5 \rightarrow 2HCl + C_2H_5OCON = PCl_3.$$

Этот эфир представляет собой жидкость едкого запаха, стойкую при низких температурах. При 45° эфир почти количественно расщепляется на хлористый этил и хлорангидрид изоцианатфосфорной кислоты по схеме:

$$C_6H_5OCON = PCl_3 \rightarrow C_2H_5Cl + O = C = NPOCl_2.$$

При неосторожном нагревании реакция идет со взрывом. Хлорангидрид изоцианатфосфорной кислоты представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 136—138° с очень неприятным запахом, напоминающим запах пота. Хлорангидрид изоцианатфосфорной кислоты очень реакционноспособен; со спиртами он дает последовательно хлорангидриды уреотанфосфорных кислот и эфиры уретанфосфорных кислот:

$$Cl_2PONCO + ROH \rightarrow Cl_2PONHCOOR;$$

$$Cl_2PONHCOOR + 2R'ONa \rightarrow (R'O)_2PONHCOOR,$$

с аммиаком и аминами — соответствующие производные мочевины и т. д. Таким образом, хлорангидрид изоцианатфосфорной кислоты может служить исходным веществом для получения самых разнообразных производных фосфорной кислоты.

При проведении реакции пятихлористого фосфора с мочевиной был получен аналог бис-трихлорфосфазосульфона [8], а именно бис-трихлорфосфазокарбонил, с т. пл. 40—41° по схеме:

$$H_2NCONH_2 + 2PCl_5 \rightarrow 4HCl + Cl_3P = NCON = PCl_3$$

и высокоплавкие продукты приблизительно такого же элементарного состава, которые пока не исследовались.

Изучение реакции пятихлористого фосфора с оксамэтанам, которое было единственным экспериментальным обоснованием Валлаха, будто бы

подтверждающим правильность его схемы, также показало, что схема Валлаха неверна. Оказалось, что оксамэтан легко вступает в реакцию не только с одной, но и с двумя молекулами пятихлористого фосфора, чего Валлах не заметил. Первым продуктом реакции является не амидхлорид, а его изомер строения $C_2H_5OCCl_2CONH_2$, т. е амид дихлорэтоксиуксусной кислоты, образующийся с выходом $\sim 60\%$ по схеме:

$$C_2H_5OCOCONH_2 + PCl_5 \rightarrow C_2H_5OCCl_2CONH_2 + POCl_3,$$

т. е. совершенно аналогично легко получающимся из эфиров щавелевой кислоты эфирам дихлоралкоксиуксусных кислот [12]:

$$C_2H_5OCOCOOC_2H_5 + PCl_5 \rightarrow C_2H_5OCCl_2COOC_2H_5 + POCl_3.$$

В случае оксамэтана эта реакция идет еще легче, чем для эфиров щавелевой кислоты.

Амид дихлорэтоксиуксусной кислоты представляет собой бесцветное, очень хорошо кристаллизующееся, вполне устойчивое при температурах ниже 100° вещество с т. пл. 81—82°. Амид довольно медленно разлагается водой и по всем своим свойствам весьма сходен с эфирами дихлоралкоксиуксусных кислот. Строение вещества достаточно строго доказывается его большой прочностью при комнатной температуре тем, что со спиртами оно дает, хотя и с низкими выходами, соответствующие эфиры оксаминовой кислоты, а не иминоэфиры, по схеме:

$$NH_2COCCl_2OC_2H_5 + ROH \rightarrow NH_2COCOOR + C_2H_5Cl + HCl;$$

$$C_2H_5OCOCCl_2NH_2 + ROH? \rightarrow ?C_2H_5OCOC(OR) = NHHCl + HCl$$

и тем, что с алкоголятами оно дает с хорошими выходами амиды полуортоэфиров щавелевой кислоты (амиды триалкоксиуксусных кислот), по схеме:

$$NH_2COCCl_2OR + 2R'ONa \rightarrow 2NaCl + NH_2COC(OR')_2(OR).$$

Из соединений этого типа в литературе описан амид полуортометилового эфира щавелевой кислоты, полученный из метилового эфира триметоксиуксусной кислоты и аммиака [13]. Продукт, полученный из амида дихлорметоксиуксусного эфира и метилата натрия

$$NH_2COCCl_2OCH_3 + 2CH_3ONa \rightarrow 2NaCl + NH_2COC(OCH_3)_3,$$

оказался тождественным описанному в литературе.

Получение с хорошими выходами амидов дихлоралкоксиуксусных кислот просто и естественно объясняет, почему Валлах получил из сырого «амидхлорида» оксамэтана и спиртов эфиры оксаминовой кислоты (см. выше). Только потому, что в «амидхлориде» Валлаха амидхлорида не было, но содержался амид дихлорэтоксиуксусной кислоты.

Вторым продуктом реакции пятихлористого фосфора с оксамэтаном является трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил, образующийся почти количественно по схеме:

$$C_2H_5OCOCONH_2 + 2PCl_5 \rightarrow C_2H_5OCCl_2CON = PCl_3 + 2HCl + POCl_3$$

Тот же продукт может быть получен из амида дихлорэтоксиуксусной кислоты и одной молекулы пятихлористого фосфора. Трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил представляет собой бесцветное кристаллическое соединение с т. пл. 71—72°, вполне устойчивое при комнатной температуре; его строение доказывается способом получения, почти теоретическим выходом всех продуктов реакции, элементарным составом, молекулярным весом и химическими свойствами.

Трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил при действии паров воды в бензольном растворе или, лучше, при действии одной молекулы безводной

муравьиной кислоты почти с количественным выходом дает хлорангидрид дихлорэтоксиацетиламидофосфорной кислоты:

$$C_2H_5OCCl_2CON=PCl_3 + HCOOH \rightarrow HCl + CO + C_2H_5OCCl_2CONHPOCl_2.$$

Состав и свойства этого вещества отвечают тому самому продукту, который Валлах выделил из реакционной смеси пятихлористого фосфора с оксамэтаном, после взаимодействия с влагой воздуха. Таким образом, образование этого вещества объясняется вовсе не реакцией имидхлорида с хлорокисью форсфора под влиянием влаги воздуха, как это думал Валлах, а тем, что содержавшийся в реакционной смеси трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил гидролизовался до первой ступени и дал значительно более устойчивый хлорангидрид дихлорэтоксиацетиламидофосфорной кислоты, который Валлаху удалось выделить в чистом состоянии и проанализировать. Трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил легко реагирует с водой, спиртами, фенолами, аммиаком, аминами, так же как и другие трихлорфосфазосоединения. Таким образом, реакция оксамэтана с пятихлористым фосфором идет по общей схеме, но сопровождается реакцией, аналогичной реакции пятихлористого фосфора с эфирами щавелевой кислоты.

Внимательный анализ экспериментальной части работы Валлаха объясняет, почему ему не удалось выделить ни одного продукта непосредственного взаимодействия пятихлористого фосфора с оксамэтаном в индивидуальном состоянии. Во-первых, как указывалось выше, Валлах не заметил, что оксамэтан легко реагирует не только с одной, но и с двумя молекулами пятихлористого фосфора. Это не дало возможности сознательно подобрать наиболее подходящие условия для образования того или иного вещества и повело к тому, что продукт реакции всегда представлял собой трудно разделимую смесь. Во-вторых, работа изобилует принципиальными экспериментальными ошибками, из которых самыми существенными являются следующие: все свои вещества Валлах «сушил» и хранил в эксикаторах с натронной известью или хлористым кальцием, что совершенно недопустимо, так как упругость пара воды над этими веществами при комнатной температуре довольно значительна, а упругость пара воды над продуктами реакции оксамэтана с пятихлористым фосфором практически равна нулю. Иными словами, Валлах сушил натронную известь и хлористый кальций полученными им веществами, которые при этом, конечно, гидролизовались, причем выделялся хлороводород, который с натронной известью давал снова воду, которая снова реагировала с веществами и т. д. Следующей принципиальной ошибкой является отсутствие количественного контроля протекающих реакций путем количественного определения выделяющегося хлороводорода и хлорокиси фосфора, что практически осуществляется очень легко. Так, например, учет количества хлороводорода позволяет судить, в какой мере идет реакция с образованием трихлорфосфазосоединения, а учет количества хлорокиси фосфора—в какой мере идет реакция обмена кислорода на два атома хлора. Эти и другие экспериментальные ошибки привели к тому, что Валлаху не удалось выделить в индивидуальном состоянии продукты реакции, протекающей практически количественно, что на много лет задержало развитие данного раздела химии амидов карбоновых кислот.

Детальные экспериментальные данные и подробное описание свойств описанных в этой работе и аналогичных соединений будет дано в ряде статей.

ВЫВОДЫ

1. Общепринятая в настоящее время схема Валлаха для реакции незамещенных амидов карбоновых кислот с пятихлористым фосфором неверна. Амидхлориды при действии пятихлористого фосфора на незамещенные амиды карбоновых кислот не образуются.

2. В действительности реакция незамещеных амидов карбоновых кислот с пятихлористым фосфором идет с образованием трихлорфосфазоацилов и двух молекул хлороводорода.

3. Трихлорфосфазоацилы при нагревании или при каталитическом действии хлороводорода при комнатной температуре распадаются на хлорокись фосфора и нитрилы.

4. Химическим способом доказано строение продукта реакции пятихлористого фосфора с бензамидом как трихлорфосфазобензоила.

5. Трихлорфосфазоацилы весьма реакционноспособны и могут служить исходными веществами для получения самых разнообразных производных фосфорной кислоты.

6. Пр действии пятихлористого фосфора на уретан получен этиловый эфир трихлорфосфазоугольной кислоты, который при 45° отщепляет хлористый этил и дает хлорангидрид изоцианатфосфорной кислоты.

7. При действии пятихлористого фосфора на оксамэтан получается сначала амид дихлорэтоксиуксусной кислоты, а затем трихлорфосфазодихлорэтоксиацетил.

Днепропетровский металлургический институт им. И. В. Сталина

Поступило 27.IV. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Gerhardt, Ann. **108**, 214 (1858).
2. O. Wallach, Ann. **184**, 1 (1877).
3. F. Yust, Ber. **19**, 979 (1886), H. v. Pechmann, Ber. **28**, 2367 (1895); **33**, 611 (1900); H. v. Pechmann u. B. Heinze, Ber. **30**, 1786 (1897); H. Ley, Ber. **31**, 242 (1898); H. Ley u. E. Holzweissig, Ber. **36**, 19 (1903), J. v. Braun, Ber. **37**, 2814 (1904).
4. W. Steinkopf, Ber. **41**, 3571 (1908).
5. O. Wallach u. A. Liebmann, Ber. **13**, 506 (1880).
6. A. W. Titherley a. E. Warral, J. Chem. Soc. **95**, 1143 (1909).
7. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 88 (1952).
8. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 1346 (1952).
9. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 269 (1952).
10. А. В. Кирсанов, ЖОХ **22**, 81 (1952).
11. V. Migrdichian, The Chemistry of organic cyanogen Compounds, N. Y., 1947, стр. 58.
12. R. Anschütz, Ann. **254**, 18 (1889).
13. R. Anschütz u. J. Stiepel, Ann. **306**, 16 (1899).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗПРОИЗВОДНЫХ 9-МЕТИЛАКРИДИНА

СООБЩЕНИЕ 3. КОНДЕНСАЦИИ С *p*-НИТРОЗОДИМЕТИЛАНИЛИНОМ

В предыдущих сообщениях [1, 2] показано, что при переходе от 9-метилакридина к его моно- и дибензпроизводным понижается активность метильной группы в реакциях с ароматическими альдегидами, нитрозо- и диазосоединениями. В настоящей работе приведены результаты исследования конденсаций 9-метилакридина, 9-метил-1,2-бензакридина, 9-метил-1,2,7,8-дибензакридина, а также 4-метил-5,6-бензхинолина и 4-метил-7,8-бензхинолина с *p*-нитрозодиметиланилином в различных условиях, предпринятого с целью выяснения активности метильных групп указанных соединений в зависимости от числа и положения бензольных колец в молекуле.

Как известно, 9-метилакридин с легкостью реагирует с ароматическими нитрозосоединениями при нагревании исходных веществ в присутствии соды или едкого натра с образованием соответствующих нитронов и азометинов [3, 4, 5], в то время как α-пиколин, хинальдин и лепидин вступают в эту реакцию только в виде четвертичных солей [6]. Оказалось, что 4-метил-5,6-бензхинолин, 4-метил-7,8-бензхинолин, 9-метил-1,2-бензакридин и 9-метил-1,2,7,8-дибензакридин также не реагируют с *p*-нитрозодиметиланилином при нагревании спиртовых растворов компонентов в присутствии щелочных катализаторов. В то же время, как показали наши опыты, 9-метилакридин конденсируется с *p*-нитрозодиметиланилином уже при комнатной температуре и без каких-либо конденсирующих агентов. Это еще раз подчеркивает наибольшую подвижность водородных атомов метильной группы 9-метилакридина по сравнению со всеми остальными исследованными соединениями. Легко протекает также реакция между 2,9-диметилакридином и *p*-нитрозодиметиланилином с образованием α-9(2-метилакридил)-N-(*p*-диметилатинофенил)-нитрона (I):

$$CH{=}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$$

(I)

Изучение фотохимических конденсаций указанных выше соединений с *p*-нитрозодиметиланилином показало, что эти реакции для 5,6- и 7,8-бензпроизводных лепидина не удается осуществить и под влиянием уль-

трафиолетовых лучей. Только 9-метилакридин и 9-метил-1,2-бензакридин вступали в реакцию с *p*-нитрозодиметиланилином при облучении спиртовых растворов исходных веществ ртутно-кварцевой лампой ПРК-2, причем в первом случае получалась смесь *p*-диметиламиноанила акридин-9-альдегида (II) и α-9-акридил-N-*p*-диметиламинофенилнитрона (III), а во втором — смесь α-(1,2-бензакридил-9)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона (IV) и *p*-диметиламиноанилида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты (V):

Возможно, что анилид (V) получается при изомеризации нитрона (IV) под действием ультрафиолетовых лучей. Подобная изомеризация α-N-9-акридилфенилнитрона в анилид акридин-9-карбоновой кислоты под действием солнечного света наблюдалась ранее Шардонэ [5].

Образование нитрона (IV), *p*-диметиламиноанилида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты (V), а также *p*-диметиламиноанила 1,2-бензакридин-9-альдегида (VI) наблюдалось нами и при конденсации 9-метил-1,2-бензакридина с хлористоводородной солью *p*-нитрозодиметиланилина. Следует отметить, что в зависимости от соотношений исходных продуктов и продолжительности опыта в продуктах реакции преобладает либо анилид (V), либо нитрон (IV), причем с увеличением количества хлористоводородной соли *p*-нитрозодиметиланилина выход нитрона падает, а выход анилида повышается.

Известно, что нитроны ароматического ряда превращаются в анилиды соответствующих кислот под влиянием уксусного ангидрида, ацетилхлорида, спиртового раствора соды и т. д. [7, 8, 9,]. На основании результатов, полученных нами при изучении конденсации между 9-метил-1,2-бензакридином и хлористоводородной солью *p*-нитрозодиметиланилина,

мы предположили, что анилид (V) является продуктом изомеризации нитрона (IV) под действием хлористоводородных солей исходных или промежуточных продуктов реакции.

Специальные опыты по изомеризации α-1,2-бензакридил-9-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона (IV) под влиянием солей аминов, в качестве которых были взяты хлоргидраты *p*-нитрозодиметиланилина и анилина, подтвердили это предположение. Во всех случаях был выделен *p*-диметиламиноанилид 1,2-бенз-9-карбоновой кислоты. Строение последнего было доказано синтезом его из *p*-диметиламиноанилина и хлорангидрида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты. Эта кислота в свою очередь получалась окислением 1,2-бензакридин-9-альдегида (VII), образующегося при гидролизе нитрона (IV) слабой соляной кислотой. Таким образом был осуществлен следующий ряд превращений:

CH = N(→O)—C_6H_4—N $(CH_3)_2$ → CO — NH —C_6H_4—N $(CH_3)_2$

↓ ↑ NH_2—C_6H_4—N $(CH_3)_2$

CHO (VII) $\xrightarrow{CrO_3}$ COOH $\xrightarrow{SOCl_2}$ COCl

Следует отметить, что гидролизом нитрона (I) был получен 2-метилакридин-9-альдегид (VIII)

9-метил-1,2-бензакридин так же, как и 9-метил-3,4-бензакридин [5], сочетается с *p*-нитродиазобензолом, но в отличие от 9-метилакридина не реагирует с диазобензолом, тогда как 9-метил-1,2,7,8-дибензакридин не взаимодействует ни с тем, ни с другим диазосоединением. Реакция между 9-метил-1,2-бензакридином и *p*-нитрофенилдиазонием протекает в среде ледяной уксусной кислоты с образованием соединения (IX), имеющего строение *p*-нитрофенилгидразона 1,2-бензакридин-9-альдегида:

CH = N — NH — C_6H_4 — N $(CH_3)_2$

(IX)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 9-метилакридина с *p*-нитрозодиметиланилином

а) **Под действием ультрафиолетовых лучей.** Метанольный раствор 3 г (0,015 мол.) 9-метилакридина и 2,31 г (0,015 мол.) *p*-нитрозодиметиланилина облучался в колбе из молибденового стекла лампой ПРК-2. После 21-часового облучения получено 2,78 г бурого кристаллического осадка с т. пл. 233—243°. За последующие 50 час. получено еще 1,01 г продукта с той же температурой плавления. Кристаллизацией получен-

ного вещества из хлорбензола выделено 1,61 г (44,7% от теорет.) α-9-акридил-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона (III) с т. пл. 234—235,5° (с разложением)

Найдено %: C 77,39; H 5,73
$C_{22}H_{19}N_3O$. Вычислено %: C 77,39; H 5,61

и 0,7 г (выход 14% от теорет.) темнофиолетовых кристаллов *p*-диметиламиноамила 9-акридинальдегида (II) с т. пл. 248—249°. Шардонэ указывает для нитрона (III) т. пл. 243°, а для азометина (II) — т. пл. 248° [5].

б) **В темноте при комнатной температуре.** Метанольный раствор 2 г 9-метилакридина и 1,59 г *p*-нитрозодиметиланилина оставлен в темноте при комнатной температуре. Через 21 день получено 2,54 г смеси веществ (71% от взятых в реакцию исходных продуктов), после кристаллизации которой из хлорбензола выделено 1,14 г нитрона (III) с т. пл. 235,5° (с разложением) и 0,39 г азометина (II) с т. пл. 248—249°.

α-(2-Метил-9-акридил)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрон (I)

0,5 г (0,0024 мол.) 2,9-диметилакридина и 0,36 г (0,0024 мол.) *p*-нитрозодиметиланилина растворялись в 10 мл метанола. К раствору добавлялись 3 капли концентрированного раствора соды и смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 5 час. После охлаждения из раствора отфильтровано 0,22 г темновишневого осадка с т. пл. 215—220°. После кристаллизации из диоксана, ксилола и этилацетата α-(2-метил-9-акридил)-N-(p-диметиламинофенил)-нитрон представлял собой блестящие темно-красные кристаллы с т. пл. 224—225°.

Найдено %: C 77,49; H 5,85; N 12,11
$C_{23}H_{21}N_3O$. Вычислено %: C 77,72; H 5,95; N 11,82

2-Метилакридин-9-альдегид (VIII)

0,22 г α(-2-метил-9-акридил)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона растворялись в 10 мл 5%-ной соляной кислоты при комнатной температуре. Вскоре из раствора стал выпадать желтый осадок хлористоводородной соли 2-метилакридин-9-альдегида. Осадок отфильтровывался, взбалтывался в воде и нейтрализовался несколькими каплями аммиака. Получено 0,11 г осадка с т. пл. ~130°. После кристаллизации из петролейного эфира 2-метилакридин-9-альдегид представлял собой желтые кристаллы с т. пл. 136—138°. Вещество хорошо растворимо в обычных органических растворителях.

Найдено %: N 6,61
$C_{15}H_{11}NO$. Вычислено %: N 6,33

Фотоконденсация 9-метил-1,2-бензакридина с *p*-нитрозодиметиланилином

Метанольный раствор 2 г (0,008 мол.) 9-метил-1,2-бензакридина и 1,24 г (0,008 мол.) *p*-нитрозодиметиланилина облучался лампой ПРК-2 в азотной атмосфере в течение 200 час. Постепенно цвет раствора становился темнокоричневым, а на дне и стенках колбы появлялся желто-коричневый осадок. После окончания облучения из реакционной массы отфильтровано 0,42 г желто-коричневого осадка с т. пл. 201—212° (с разложением). При кристаллизации продукта реакции из бензола выделено 0,05 г желтого вещества с т. пл. ~300° и 0,15 г желто-оранжевого кристаллического осадка с т. пл. 223° (с разложением). После трех кристаллизаций последнего вещества из хлорбензола получен α-9-(1,2-бензакридил)-N-(p-диметиламинофенил)-нитрон (IV) в виде яркожелтых длин-

ных игл с т. пл. 229—230° (с разложением). Нитрон трудно растворим в этиловом спирте, бензоле, хорошо в горячем хлорбензоле. Из этилового спирта нитрон кристаллизуется в двух изоморфных формах — в виде ярко-желтых иголочек и оранжевых пластинок. Те и другие кристаллы имеют одинаковую температуру плавления и элементарный состав.

Найдено %: C 79,71; H 5,64; N 10,67
$C_{26}H_{21}N_3O$. Вычислено %: C 79,75; H 5,41; N 10,73

При упаривании первичного спиртового маточного раствора до половины объема выделилось вещество с т. пл. ~300°, которое после двух кристаллизаций из хлорбензола представляло собой мелкие желтые иголочки с т. пл. 290—291° (с разложением) и по данным анализа являлось *p*-диметиламиноанилидом 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты

Найдено %: C 80,14; H 5,71
$C_{26}H_{21}N_3O$. Вычислено %: C 79,75; H 5,41

Смешанная проба с синтетическим образцом того же анилида не давала депрессии температуры плавления.

Конденсация 9-метил-1,2-бензакридина с хлористоводородной солью *p*-нитрозодиметиланилина

а) В горячей этанольный раствор 1 г (0,004 мол.) 9-метил-1,2-бензакридина вносилось 0,6 г (0,0032 мол.) хлористоводородной соли *p*-нитрозодиметиланилина, после чего смесь нагревалась в течение 15 мин. К концу нагревания из раствора выпадали длинные желтые иглы, которые отфильтровывались, промывались этиловым спиртом и высушивались (0,51 г, т. пл. 216—220° с разложением). После двух кристаллизаций из хлорбензола вещество имело т. пл. 225—227° (с разложением) и представляло собой α-9-(1,2-бензакридил)-(N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрон (IV). Смешанная проба с нитроном, полученным при фотоконденсации, не давала депрессии температуры плавления. При разбавлении первичного маточного раствора водой и последующей кристаллизации выпавшего осадка из этилового спирта получено: 0,08 г *p*-диметиламиноанилида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты с т. пл. 277—280° (с разложением), 0,12 г нитрона с т. пл. 210—216° и 0,27 г исходного 9-метил-1,2-бензакридина с т. пл. 140—144°.

б) В опыте с тем же соотношением компонентов и трехчасовом нагревании из 1,2 г 9-метил-1,2-бензакридина получено 0,4 г *p*-диметиламиноанилида 1,2-бензакридина-9-карбоновой кислоты с т. пл. 288—290° (с разложением). При разбавлении первичного маточного раствора и последующей кристаллизации выпавшего осадка из этилового спирта выделено еще 0,05 г *p*-диметиламиноанилида 1,2-бенз-9-карбоновой кислоты, т. пл. 267—275° (с разложением) и 0,16 г вещества с т. пл. 159—164°, которое после двух кристаллизаций из того же растворителя выделялось в виде желто-оранжевых игл с т. пл. 168—169° и по данным анализа представляло собой *p*-диметиламиноанил 1,2-бензакридин-9-альдегида (VI)

Найдено %: C 83,30; H 5,78
$C_{26}H_{21}N_3$. Вычислено %: C 83,17; H 5,64

Азометин (VI) лучше растворим в этиловом спирте и бензоле, чем соответствующий ему нитрон (IV). При слабом нагревании раствора азометина с разбавленной соляной кислотой в присутствии солянокислого фенилгидразина образуется обильный фиолетовый осадок фенилгидразона 1,2-бензакридин-9-альдегида.

в) При увеличении количества хлористоводородной соли *p*-нитрозодиметиланилина вдвое и 15-минутной продолжительности опыта из 0,5 г 9-метил-1,2-бензакридина и 0,6 г хлоргидрата *p*-нитрозодиметиланилина

получено 0,43 г кристаллического осадка с т. пл. 262—275° (с разложением), который после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты, а затем из хлорбензола представлял собой *p*-диметиламиноанилид 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты с т. пл. 288—290° (с разложением) (смешанная проба).

Изомеризация α-9-(1,2-бензакридил)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона в *p*-диметиламиноанилид 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты

0,1 г нитрона (IV) с т. пл. 225—227° (с разложением) нагревалась в 10 мл этилового спирта в присутствии 0,1 г хлористоводородной соли 9-метил-1,2-бензакридина в течение 3 час. После охлаждения до комнатной температуры из раствора отфильтровано 0,04 г темножелтых мелких кристаллов с т. пл. 272—282° (с разложением). После кристаллизации из хлорбензола вещество имело т. пл. 282—286° (с разложением) и не давало депрессии температуры плавления с синтетическим образцом *p*-диметиламиноанилида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты. Те же результаты были получены при применении в качестве катализатора хлористоводородной соли *p*-нитрозодиметиланилина и анилина.

1,2-Бензакридин-9-альдегид (VII)

0,1 г α-9-(1,2-бензакридин)-N-(p-диметиламинофенил)-нитрона растворялся в 2 мл 10%-ной соляной кислоты. Прозрачный раствор нагревался на водяной бане в течение 15 мин. Выпавший в виде желтых иголочек осадок отфильтровывался, суспендировался в 7 мл воды и нейтрализовался при нагревании в 1 мл 2 *N* раствора ацетата натрия. Продукт реакции отфильтровывался из теплого раствора и высушивался. Выделено 0,05 г вещества с т. пл. 176—180° (выход 76% от теорет.). После кристаллизации из бензола получены яркожелтые иглы с т. пл. 183—184°, представляющие собой по данным анализа 1,2-бензакридин-9-альдегид

Найдено %: C 84,02; H 4,35

$C_{18}H_{11}NO$. Вычислено %: C 84,03; H 4,31

1,2-Бензакридин-9-карбоновая кислота

К теплому раствору 0,18 г 1,2-бензакридин-9-альдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты постепенно добавлялся уксуснокислый раствор 0,07 г хромового ангидрида и смесь нагревалась на водяной бане в течение 1,5 час. Теплая реакционная масса выливалась в воду, выпавший осадок отфильтровывался, обрабатывался разбавленным аммиаком и снова отфильтровывался. Щелочной фильтрат подкислялся соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившаяся 1,2-бензакридин-9-карбоновая кислота представляла собой желтые кристаллы с т. пл. 267—270° (с разложением). Выход 0,066 г, или 31,4% от теорет. По литературным данным кислота плавится при 276° (с разложением) [10].

p-Диметиламиноанилид 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты

Смесь 0,13 г 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты и 2,6 мл хлористого тионила нагревалась до полного растворения кислоты. После отгонки избытка хлористого тионила желтый осадок нагревался на водяной бане с 0,4 г свежеприготовленного *p*-диметиламиноанилина в течение $^1/_2$ часа, а затем обрабатывался водой с небольшим количеством аммиака. Получающийся осадок (0,13 г) кристаллизовался из хлорбензола, причем выделялись желтые мелкие иголочки *p*-диметиламиноанилида 1,2-бенз-

акридин-9-карбоновой кислоты с т. пл. 288—290° (с разложением). Вещество плохо растворимо в обычных органических растворителях и в отличие от нитрона (IV) не гидролизуется слабыми кислотами с образованием 1,2-бензакридин-9-альдегида.

Сочетание 9-метил-1,2-бензакридина с *p*-нитродиазобензолом

0,5 г (0,002 мол.) 9-метил-1,2-бензакридина растворялись в 15 мл ледяной уксусной кислоты. К раствору добавлялось 1,5 г уксуснокислого натрия и при постоянном помешивании вносилось 1,5 мл водного раствора *p*-нитродиазобензола (приготовленного обычным способом). При добавлении первых капель диазосоединения цвет раствора из светложелтого становился вишневым, а затем выпадал темный аморфный осадок. На следующий день отфильтровано 0,66 г темновишневого аморфного осадка соли красителя. Для получения основания соль нагревалась с разбавленным аммиаком. Получено 0,46 г вещества в виде желто-оранжевого кристаллического осадка с т. пл. ~300° (выход 57,5% от теорет.).

После многократной кристаллизации из ксилола, а затем из полихлоридов бензола соединение представляло собой мелкие желтые пластинки с т. пл. 262,5—264,5°. Вещество трудно растворяется в обычных органических растворителях, хорошо в пиридине.

Найдено %: C 73,20; H 4,03
$C_{24}H_{16}N_4O_2$. Вычислено %: C 73,45; H 4,11

ВЫВОДЫ

1. 9-Метилакридин способен конденсироваться с *p*-нитрозодиметиланилином в темноте, при комнатной температуре и без каких-либо катализаторов. Под влиянием ультрафиолетовых лучей эта реакция протекает значительно быстрее.

2. 9-Метил-1,2-бензакридин конденсируется с *p*-нитрозодиметиланилином при облучении ультрафиолетовым светом с образованием α-9-(1,2-бензакридил)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрона и *p*-диметиланилида 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты.

3. При конденсации 9-метил-1,2-бензакридина и хлористоводородной соли *p*-нитрозодиметиланилина образуются три вещества: *p*-диметиламиноанил-1,2-бензакридин-9-альдегида (VI), α-9-(1,2-бензакридил)-N-(*p*-диметиламинофенил)-нитрон (IV) и *p*-диметиламиноанилид 1,2-бензакридин-9-карбоновой кислоты (V). Нитрон (IV) претерпевает перегруппировку в анилид (V) под действием солей аминов.

4. 9-Метил-1,2-бензакридин не реагирует с диазобензолом, но сочетается с *p*-нитродиазобензолом в ледяной уксусной кислоте.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Порай-Кошиц, Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 601.
2. А. Е. Порай-Кошиц, Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 771.
3. T. Perrine, L. Sargent, J. org. Chem. 14, 583 (1949).
4. А. Е. Порай-Кошиц, Ю. И. Аушкан, Н. К. Амслер, ЖРХО, 53, 518 (1911).
5. L. Chardonnes, P. Heinrich, Helv. 32, 656 (1949).
6. A. Kaufmann, Z. G. Valette, Ber. 45, 1736 (1912).
7. J. Tanasescu, J. Nanu, Ber. 72, 1083 (1939).
8. J. Tanasescu, J. Nanu, Ber. 75, 650 (1942).
9. L. Chardonnes, P. Heinrich, Helv. 27, 321 (1944).
10. R. Stolle, J. prakt. Chem. 128, 1 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

В. В. КОРШАК, К. Т. ПОРОШИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 64. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА *d,l*-АЛАНИНА

Хотя α-аминокислоты весьма доступные вещества, но многие их превращения и, в частности, реакции поликонденсации изучены весьма мало. В литературе встречаются лишь немногочисленные описания отдельных опытов нагревания самих аминокислот или их эфиров, которые приводили к получению соответствующих полиамидов и дикетопиперазинов.

Так, еще Курциус [1] и Фишер [2] на ряде примеров показали, что эфиры α-аминокислот способны образовывать как линейные полимеры, так и циклические димеры-дикетопиперазины. Френкель и Качальский [3], а позднее Паксу [4] проводили поликонденсацию эфиров α-аминокислот. Френкель и Качальский получили в результате линейные полимеры, имевшие коэффициент полимеризации от 14 до 110.

Полякова и Верещагин [5] установили влияние давления на образование полипептидных цепей. Бреслер и Гликина [6] показали, что эфир аланина в водном растворе под давлением в 5000 атм образует дикетопиперазин, если же применить эфир триаланина, то образуется полимер с коэффициентом полимеризации 12—15.

Нами изучена реакция поликонденсации этилового эфира *d*, *l*-аланина при различных температурных условиях, причем основное внимание мы уделили выяснению вопроса о влиянии катализаторов на этот процесс.

Исходный этиловый эфир *d*, *l*-аланина был получен по методу Фишера [7] и для окончательной очистки перегнан в вакууме в атмосфере воздуха, не содержавшего углекислоты, в специальном приборе, описанном ниже.

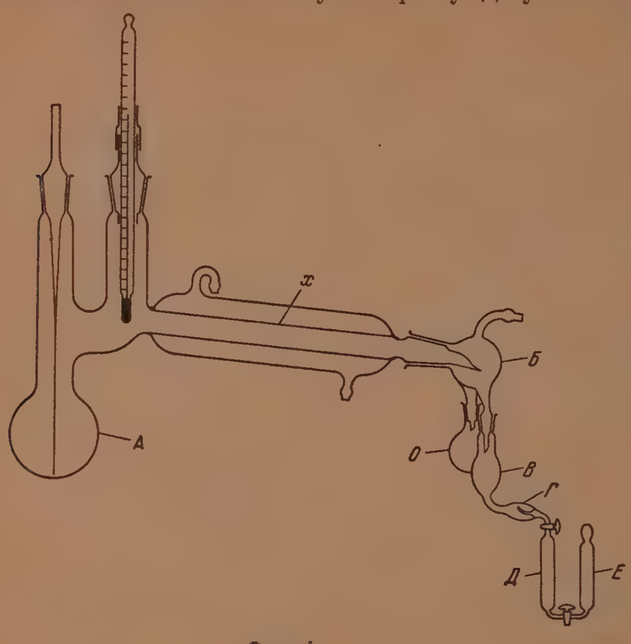
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Как мы установили, углекислота является весьма активным катализатором, вызывающим поликонденсацию эфира аланина, вследствие чего получение исходного продукта, также как и проведение самой реакции поликонденсации, необходимо было осуществить в условиях, обеспечивающих полное отсутствие углекислоты в исходном продукте; кроме того, необходимо было обеспечить возможность точной дозировки незначительных количеств углекислоты, применявшихся в качестве катализатора. Поэтому реакция поликонденсации проводилась в запаянных ампулах, нагревавшихся в термостате при температуре $55 \pm 0{,}1°$. Ампулы заполнялись в аппарате, изображенном на фиг. 1, который обеспечивал получение свободного от углекислоты эфира и дозировку малых добавок углекислоты и других катализаторов.

Аппарат состоит из перегонной колбы *А*, снабженной холодильником, к которому на шлифу присоединяется паук *Б* с двумя отводами, имеющий два шлифа, при помощи которых к нему присоединяются круглодонная колба *О* и специальные приемники для навесок эфира, имеющие различную форму в зависимости от природы катализатора. В случае угольной кислоты применяется приемник, показанный более подробно на фиг. 2,

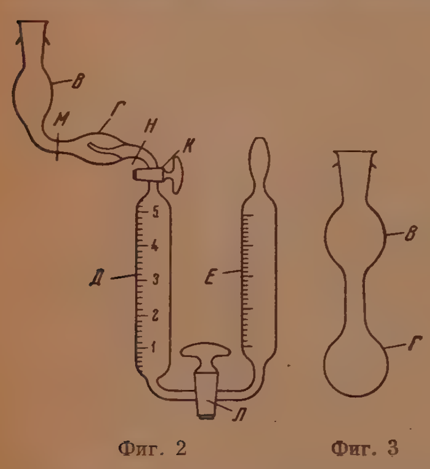
а в случае других катализаторов применяется более простой приемник, показанный на фиг. 3.

При проведении реакции поликонденсации в присутствии угольной кислоты сначала заполняют газовую бюретку *Д* углекислотой через



Фиг. 1

колено *Е* при закрытом кране *К* и открытом кране *Л*. Затем откачивают вакуум-насосом до остаточного давления 2—3 мм и снова наполняют сухой углекислотой, просушенной над серной кислотой. Углекислоту получают из химически чистого двууглекислого натрия и серной кислоты. Эти операции повторяют шесть раз и после заполнения бюретки углекислотой закрывают кран *Л* и колено *Е* продувают сухим азотом. После этого прибор для дозировки углекислоты взвешивают на аналитических весах.



Фиг. 2 Фиг. 3

Подготовленный таким образом прибор (см. фиг. 2) присоединяют к шлифу паука, соединенного с холодильником (см. фиг. 1). В перегонную колбу *А* помещают 1—1,5 г свежеприготовленного, просушенного над сухим поташом эфира аланина и перегоняют его в вакууме (2—4 мм). Перегоняющийся при температуре 26—30° этиловый эфир аланина поступает в приемник *В* и сливается в ампулу *Г*. После того как в приемник поступит 20—25 капель эфира, паук *Б* поворачивают и остальной эфир собирают в колбу *О*. При работающем вакуум-насосе производят отпайку приемника *В* от остальной дозирующей системы. После этого приемник *В* снимают с паука, тщательно очищают шлиф от вакуумной смазки

и вместе с остальной частью дозирующего прибора взвешивают на аналитических весах. К найденной разности в весах прибавляют вес воздуха в ампуле и получают в результате вес навески эфира (обычно 0,2—0,4 г). Затем наполняют колено *Е* серной кислотой и, открыв кран *Л*, при помощи крана *К* вводят нужное количество углекислоты. Закрывают кран *К* и отпаивают ампулу *Г* от газовой бюретки *Д* в месте, обозначенном буквой *Н*. В результате получают запаянную ампулу *Г*, содержащую навеску эфира и известное количество катализатора. Ампулу сразу же помещают в термостат и нагревают нужное время.

В опытах, проводившихся в присутствии других катализаторов, применялась насадка, изображенная на фиг. 3, в которую предварительно помещают нужное количество катализатора, и после перегонки в нее нужного количества эфира отпаивают под вакуумом в месте, обозначенном буквой *М*.

После нагревания ампула извлекается из термостата, быстро охлаждается и разбивается в прочном фарфоровом стаканчике, в который предварительно наливают 10—20 мл водного раствора уксусной кислоты (3%-ной). Полученный раствор переливают в мерную колбу и, добавив туда новые порции уксусной кислоты, которой промывался стаканчик и осколки стекла, доливают 3%-ным раствором уксусной кислоты до определенного объема. В полученном растворе определяют содержание свободных аминогрупп по Ван-Слайку [8].

Ряд опытов, в которых продукты реакции растворялись в воде, показал, что при этом реакция поликонденсации продолжается и в водном растворе, в то время как растворение в разбавленной уксусной кислоте приводит к полной остановке реакции поликонденсации и обеспечивает получение более правильных результатов. Образующиеся в результате реакции полиаланин и дикетопиперазин полностью растворяются в 3%-ной уксусной кислоте, а также и в воде при любой степени завершенности процесса, в то время как полимеры, образующиеся при нагревании *d,l*-валина, *d,l*-норлейцина или глицина, растворяются лишь до момента завершенности реакции на 30—50%. Дальнейшее их нагревание приводит к продуктам, все менее растворимым в воде и разбавленной уксусной кислоте; поэтому их исследование требует специальной методики, в то время как в случае аланина подобных трудностей не возникает.

Растворимые в воде продукты можно получить путем совместной поликонденсации двух эфиров аминокислот. Так, этиловые эфиры *d,l*-фенилаланина и гликоколя при нагревании их порознь дают нерастворимые в воде полимеры, в то время как их совместная поликонденсация приводит к образованию растворимых в воде продуктов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование действия различных добавок на реакцию поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина показало, что значительной каталитической активностью отличаются кислоты, такие, как углекислота, соляная, серная, уксусная, пропионовая, а также полиаланин и аминоэнантовая кислота. Нейтральные и щелочные вещества, такие как дикетопиперазин (лактимид), эфир полиаланина, вода, *d,l*-аланин, аммиак, диэтиламин и KOH, заметного ускорения реакции не вызывали. Если учесть, что сами эфиры аминокислот являются веществами щелочного характера, то ясно, что прибавление аминов и других оснований не должно дать заметного эффекта.

Наиболее подробному изучению была подвергнута углекислота, уксусная кислота и полиаланин. В табл. 1 приведены результаты опытов поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина в присутствии разных количеств угольной кислоты (ангидрида) в зависимости от времени при температуре 55° по изменению содержания свободного аминного азота, определяемого по Ван-Слайку, в процентах от исходного.

Таблица 1

Изменение содержания свободных аминогрупп в процентах от исходного при нагревании этилового эфира *d*, *l*-аланина при 55° в присутствии углекислоты

Продолжительность нагревания в часах	Количество добавленной углекислоты в вес. %					
	0,5	1,0	1,5	2,0	[illegible],0	4,0
1	—	—	—	89,5	—	—
2	—	—	89,0	75,7	81,0	—
3	—	86,4	—	—	69,5	67,9
4	86,8	83,2	81,5	67,3	67,0	—
5	—	—	78,3	63,6	66,8	—
6	—	79,0	—	61,3	62,5	—
7	82,0	76,0	70,5	63,2	62,4	—
8	81,2	75,7	65,5	60,6	—	—
9	—	69,7	65,6	57,4	60,0	48,3
10	—	—	63,9	51,5	50,7	42,2
11	—	66,8	62,7	48,0	48,7	—
15	78,8	62,9	50,5	44,9	44,8	39,9

Результаты поликонденсации эфира *d*, *l*-аланина в присутствии уксусной кислоты и полиаланина приведены в табл. 2. Там же приведены для сравнения результаты поликонденсации этого эфира без катализаторов. Уксусная кислота и полиаланин применялись в количестве 3%. Полиаланин получался омылением его этилового эфира, образующегося в результате поликонденсации этилового эфира *d*, *l*-аланина нагреванием в течение 20—30 мин. в воде при температуре 80°, в результате чего происходит омыление части эфирных групп и образуются концевые карбоксильные группы. Такой полиаланин, в сущности, является высокомолекулярной карбоновой кислотой, и поэтому неудивительно, что по своему действию он близок к уксусной кислоте. Для сравнения в табл. 2 приведены также результаты опытов по поликонденсации этилового эфира *d*,*l*-аланина и в отсутствие катализаторов.

Таблица 2

Изменение содержания свободных аминогрупп в процентах от исходного при нагревании этилового эфира *d*, *l*-аланина при 55° в присутствии кислот

Продолжительность нагревания в часах	Наименование катализатора		
	уксусная кислота	полиаланин	без катализатора
3	74,7	72,0	—
4	—	—	98,4
6	68,5	67,4	—
7	66,0	65,5	—
8	—	—	97,7
10	60,2	62,8	95,6
13	52,1	61,7	—
15	—	—	97,4

Следует отметить, что на первых этапах реакции поликонденсации образующиеся полимеры растворимы в этиловом эфире *d*, *l*-аланина и начало выпадения твердой фазы относится к моменту, когда остается 75—80% от исходных свободных аминогрупп (в пределах 20 — 100°).

Основываясь на этом наблюдении, можно примерно оценить скорость реакции, обусловленную присутствием в реакционной массе определенного количества катализатора. Оказалось, что при 98° в отсутствие катализаторов выпадение твердой фазы наступает лишь через 28 час., в то время как в присутствии 2% углекислоты это происходит через 20 мин. Следовательно, в этом случае имеет место ускорение реакции в 93 раза.

Как мы уже указывали, продукты реакции выпадают в виде твердого осадка, который постепенно заполняет всю ампулу. После вскрытия ампулы и удаления спирта в вакууме при комнатной температуре продукт реакции представляет твердую хрупкую массу, легко истирающуюся в тонкий порошок, который плавится при температуре 260—280° и при этом разлагается даже в запаянном капилляре. Полимеры дают биуретовую реакцию как красную, так и синюю и фиолетовую, а также дают реакцию с пикриновой кислотой. Следует отметить, что при проведении реакции поликонденсации в водной среде образуются продукты, дающие красно-фиолетовую биуретовую реакцию, что указывает на смесь пептидов тримеров и высшего порядка.

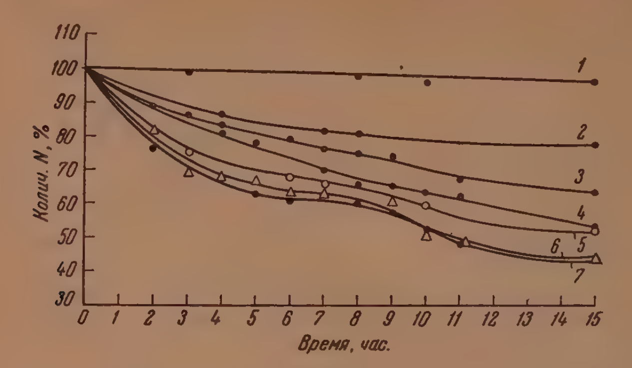
Соотношение между количеством линейного полимера и циклического димера определялось в нескольких реакциях при помощи возгонки в вакууме (0,1 мм) при температуре 140°, а также путем ионофореза по способу Гаврилова и Балабухи [9]. Оказалось, что большое влияние на содержание циклического димера в реакционной массе оказывает температура реакции: так, в опытах поликонденсации, проводившихся при температуре 55°, содержание димера, определенное путем возгонки, оказалось равным 35—40%, а при 100° оно достигало уже 70—80%. Определение димера путем ионофореза дает более низкое его содержание; так, продукт, полученный при 55° при анализе по этому способу, содержал лишь 26% димера. Возможно, что это связано с термической деструкцией полимера в процессе возгонки димера, приводящей к дополнительному образованию циклического димера.

Наличие каталитического действия углекислоты в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот следует учитывать при их хранении, так как это позволяет значительно удлинить срок их хранения. Так, в запаянной ампуле, заполненной в атмосфере, не содержащей углекислоты, этиловый эфир *d*, *l*-аланина сохраняется без заметного изменения до двух месяцев, в то время как в ампулах, запаянных в атмосфере воздуха, без принятия специальных предосторожностей, уже на пятый день наблюдается выпадение осадка. Каталитическое действие следов углекислоты, попадающих из воздуха, является причиной отмечавшегося многими авторами неустойчивого поведения эфиров α-аминокислот при хранении, причиной которого считали их спонтанную склонность к поликонденсации [2]. На основании полученных нами данных можно считать, что при полном устранении катализаторов эфиры α-аминокислот при отсутствии контакта с воздухом могут храниться без изменения неограниченно долго.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

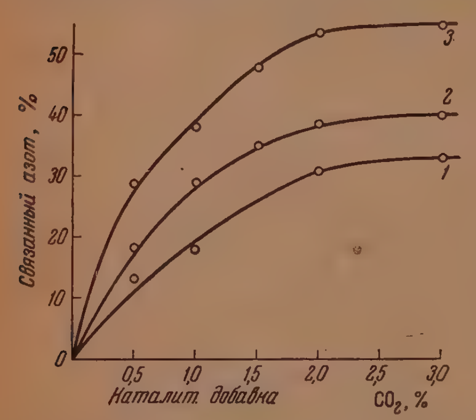
Значительное ускорение реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот, которое вызывают кислые катализаторы, представляет значительный интерес как путь, открывающий новые перспективы в исследовании поликонденсации эфиров α-аминокислот. При более внимательном рассмотрении экспериментальных результатов, которые изображены графически на фиг. 4, можно увидеть, что различные катализаторы несколько отличаются по своей активности. Так, углекислота в количестве 2% дает эффект больший, чем 3% уксусной кислоты. Количество катализатора также влияет на результат. С увеличением количества углекислоты, для которой этот вопрос был выяснен более детально, возрастает скорость

превращения, как это видно на фиг. 4, где верхняя кривая представляет скорость реакции превращения без катализатора. Повидимому, оптимальным является количество углекислоты порядка 2%. Дальнейшее уве-



Фиг. 4. Зависимость количества выделившегося азота по Ван-Слайку от времени в реакции поликонденсации этилового эфира *d, l*-аланина; при 55°: *1* — без катализатора; *2* — в присутствии 0,5% CO_2; *3* — в присутствии 1% CO_2; *4* — в присутствии 1,5% CO_2; *5* — в присутствии 3% CH_3COOH; *6* — в присутствии 2% CO_2; *7* — в присутствии 3% CO_2

личение количества углекислоты ускоряет реакцию в значительно меньшей степени. Однако количество связанных аминогрупп возрастает особенно сильно при увеличении времени реакции поликонденсации, как это показано на фиг. 5, где приведено изменение количества связанных аминогрупп в зависимости от количества взятой углекислоты при различном времени взаимодействия.



Фиг. 5. Зависимость количества связанного аминоазота от количества добавленной CO_2 в процентах от веса этилового эфира *d, l*-аланина: *1* — при продолжительности реакции 4 часа; *2* — 8 час.; *3* — 15 час.

Каталитическое действие кислых катализаторов, очевидно, связано с их способностью выделять ионы водорода, вызывающие активирование эфирной связи и делающие ее более реакционноспособной. Как известно, эфирная связь весьма чувствительна к действию как кислых, так и щелочных катализаторов, в присутствии которых сильно ускоряются всякие обменные реакции за счет эфирных связей, как это было показано одним из нас совместно с Виноградовой [10]. При этом выяснилось, что кислые катализаторы более эффективны, чем щелочные. Поскольку эфиры α-аминокислот сами являются сильными основаниями, то неудивительно, что и другие основания в этом случае не дают заметного эффекта. Вместе с тем понятно наличие сильного каталитического воздействия у кислот, вследствие активирования ими эфирной связи у эфиров α-аминокислот.

Угольный ангидрид в этом отношении стоит несколько особняком, так как не имеет ионов водорода. Однако известно, что амины способны свя-

зываться с угольным ангидридом, образуя соли замещенных карбаминовых кислот. Френкель и Качальский [12] показали, что эфиры α-аминокислот образуют с углекислотой соли N-карбокси-α-аминокислот:

$$2R-CH(NH_2)COOR' + CO_2 \rightleftarrows R-\underset{\displaystyle COOR'}{\underset{|}{C}}HNHCOONH_3\underset{\displaystyle COOR'}{\underset{|}{C}}H-R$$

Можно предполагать, что эти соли, как и соли всех других кислых катализаторов, образующиеся при их добавлении к эфирам аминокислот, и являются катализаторами процесса поликонденсации эфиров α-аминокислот. Нужно отметить здесь, что сами аминокислоты, как мы в этом убедились на примере *d,l*-аланина, не обладают каталитическими свойствами, что, вероятно, связано с тем обстоятельством, что карбоксильная группа аминокислот, как теперь принято считать [11], связана их же аминогруппой в виде внутренней соли (бетаиновая форма).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние различных веществ на поликонденсацию этилового эфира *d,l*-аланина.

2. Найдено, что кислоты, и в том числе угольная кислота в виде угольного ангидрида, сильно ускоряют реакцию поликонденсации эфиров α-аминокислот, в то время как основания и аминокислоты являются неактивными.

3. Исследована кинетика поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина в присутствии угольного ангидрида, уксусной кислоты, полиаланина и без катализатора.

4. Установлено, что с понижением температуры уменьшается количество циклического димера и увеличивается количество линейного полимера при поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина.

5. Показано, что совместная поликонденсация этиловых эфиров *d,l*-фенилаланина и гликоколя приводит к образованию растворимых в воде продуктов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Curtius, Ber. **37**, 1284 (1904).
2. E. Fischer, Ber. **39**, 530 (1906).
3. M. Frenkel, E. Katchalski, Nature **144**, 330 (1939); J. Am. Chem. Soc. **64**, 2264, 2268 (1942).
4. R. Pacsu, Nature **144**, 551 (1939), Helv. Chim. Acta **17**, 1477 (1934).
5. А. М. Полякова и Л. Ф. Верещагин, ДАН **64**, 687 (1948).
6. С. Е. Бреслер, М. В. Гликина, В сб. «Совещание по белку», Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 44.
7. E. Fischer, Ber. **34**, 433 (1901).
8. D. Van-Slyke, Ber. **43**, 3170 (1910).
9. Н. И. Гаврилов, В. С. Балабуха, Уч. зап. МГУ **3**, 259 (1934).
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 2, 334.
11. G. Bredig, Z. phys. Chem. **13**, 323 (1894).
12. M. Frenkel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1670 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

В. В. КОРШАК и И. А. ГРИБОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 66. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ С ГЛИКОЛЯМИ

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны результаты исследования процесса совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем. При этом оказалось, что молекулярный вес образующегося полиуретана повышается с увеличением продолжительности реакции, а также с увеличением концентрации раствора. Максимальная же величина молекулярного веса полиуретана достигается лишь в определенном температурном интервале [2]. Исследовано влияние избытка исходных веществ, а также добавок таких монофункциональных веществ, как одноатомные спирты и моноамины, и показано, что с увеличением количества добавки молекулярный вес образующегося полиуретана понижается. Установлено, что полиуретаны, как и все гетероцепные полимеры, претерпевают деструкцию при нагревании со спиртами, аминами карбоновыми кислотами или изоцианатами, в результате алкоголиза, аминолиза, ацидолиза или изоцианолиза. Высказано предположение, что эти реакции в определенных условиях могут играть значительную роль и в процессе синтеза полиуретанов [1, 2].

В данной статье излагаются результаты исследований, ставивших целью изучение кинетики реакции совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем в растворе нитробензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов. Кинетика реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем изучалась при двух концентрациях: 0,0703 и 0,352 мол/л. В обоих случаях применялась различная методика. В опытах, проводившихся при концентрации исходных веществ, равной 0,0703 мол/л, применялась ранее описанная нами методика опытов [1]. Раствор исходных веществ в нитробензоле нагревался в термостате при температуре опытов, равной в данном случае 145°, и из него через определенные промежутки времени отбирались при помощи пипетки пробы реакционной массы в количестве 10 мл. Отобранные пробы помещались в небольшую колбу с притертой пробкой и охлаждались в снегу для остановки реакции. После этого маленькой пипеткой отбирались три порции охлажденного реакционного раствора по 2 мл каждая. Содержание свободных изоцианатных групп определялось титрованием хлорбензольным раствором дипропиламина по методике, описанной ниже.

В опытах, проводившихся при концентрации исходных веществ, равной 0,352 мол/л, вследствие большой вязкости реакционного раствора было трудно производить отбор проб, поэтому реакцию пришлось проводить в ампулах. Навески диизоцианата дифенилметана, тетраметиленгликоля и нужный объем нитробензола помещали в колбу с притертой пробкой и нагревали до 50° (ниже этой температуры тетраметиленгликоль не растворяется в нитробензоле). После растворения тетраметиленгликоля подогретый раствор разливался в ампулы по 5 мл в каждую. Ампу-

лы запаивались и помещались в термостат, нагретый до нужной температуры, равной в данном случае 145 или 155°. Через определенные промежутки времени из термостата вынимали две ампулы, быстро охлаждали их в снегу, вскрывали и выливали содержимое каждой ампулы в отдельную колбу с притертой пробкой. Ампулу споласкивали 10 мл нитробензола, который также выливали в колбу. Раствор, находящийся в колбе, титровали хлорбензольным раствором дипропиламина для определения изоцианатных групп по нижеописанной методике.

Определение изоцианатных групп. В колбу с анализируемым раствором приливают 5 мл 10%-ного раствора дипропиламина в хлорбензоле. Смесь оставляют стоять на льду в течение 30 мин. После этого в колбу прибавляют 25 мл этилового спирта и 15 мл 0,5 *N* спиртового раствора соляной кислоты. Избыточную соляную кислоту оттитровывают 0,5 *N* спиртовым раствором едкого натра в присутствии смеси индикаторов: 10 капель метиленового синего и 5 капель метиленового красного. Одновременно проводится глухой опыт для определения во взятом для реакции хлорбензольном растворе содержания дипропиламина. Титрование глухой пробы производится так же, как описано выше.

Определение молекулярных весов полиуретанов по концевым изоцианатным группам. Образец полиуретана, в котором собираются определять концевые изоцианатные группы, подвергают следующей предварительной обработке с целью сохранить изоцианатные группы на конце цепи и одновременно освободиться от примесей. Горячую реакционную массу из колбы выливают в десятикратный объем сухого ацетона, выпавший осадок быстро отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Сухой порошок быстро растирают в ступке и просеивают через густое сито. Навеску подготовленного таким образом полиуретана в количестве 1—2 г помещают в колбу с притертой пробкой, туда же приливают 3 мл раствора пиперидина в хлорбензоле (10%-ного) и 10 мл хлорбензола, чтобы образец полимера был весь покрыт слоем жидкости. Колбу помещают в термостат и нагревают при 80° в течение 30 мин. Затем колбу вынимают из термостата и охлаждают во льду. Непрореагировавший пиперидин оттитровывают 0,1 *N* спиртовым раствором соляной кислоты в присутствии индикаторов: 10 капель метиленового синего и 5 капель метиленового красного. Одновременно проводится глухой опыт с исходным раствором пиперидина в хлорбензоле. Разность между количеством миллилитров 0,1 *N* соляной кислоты, израсходованных на титрование пиперидина в глухом опыте и в присутствии полиуретана, соответствует количеству изоцианатных групп. Расчет молекулярного веса производился для продуктов, полученных при избытке диизоцианата по формуле, с учетом того, что на обоих концах молекулы находятся изоцианатные группы [3]:

Таблица 1

Сравнение молекулярных весов полиуретанов, определенных по концевым изоцианатным группам и по вязкости

Избыток диизоцианата в мол. %	Молекулярный вес по концевым группам	Вязкость 0,5%-ного раствора в феноле (80%-ном)	Молекулярный вес по вязкости
11,0	11 580	0,2063	12 720
11,0	12 380	0,2063	12 720
18,4	11 480	0,1991	12 330

$$M = \frac{20\,000 \cdot a}{b \cdot k},$$

где M — молекулярный вес полиуретана; a — навеска полиуретана в граммах; b — расход 0,1 *N* соляной кислоты в миллилитрах; k — поправка титра соляной кислоты; 20 000 — количество миллилитров 0,1 *N* рас-

твора соляной кислоты, необходимое для одного моля полиуретана. В табл. 1 приведены примеры определения молекулярного веса полиуретанов по концевым изоцианатным группам и по вязкости.

Полученные результаты. Результаты опытов с концентрацией исходного раствора в 0,0703 мол/л при температуре 145° приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетика реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при 145° и 0,0703 мол/л

Продолжительность в мин.	Степень завершенности реакции p	Глубина реакции c_p	x в мол/л	$(a-x)$ в мол/л	$\frac{x}{(a-x)a}$	K в л/мол. мин.
10	0,295	1,41	0,0221	0,0482	6,51	0,651
20	0,355	1,55	0,0261	0,0442	8,42	0,421
30	0,417	1,71	0,0304	0,0399	10,83	0,361
60	0,523	2,10	0,0376	0,0327	16,38	0,273
120	0,706	3,40	0,0502	0,0201	35,48	0,295
180	0,797	4,90	0,564	0,0139	59,18	0,328

Опыты с концентрацией раствора 0,352 мол/л проводились по иной методике вследствие большей вязкости раствора, как это было описано ранее, при температурах 145 и 155°. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Кинетика реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при 145° и 0,352 мол/л

Продолжительность в мин.	Степень завершенности реакции p	Глубина реакции c_p	x мол/л	$(a-x)$ мол/л	$\frac{x}{(a-x)\cdot a}$	K в л/мол. мин.
10	0,826	5,6	0,2958	0,0564	14,88	1,488
20	0,870	7,6	0,3066	0,0457	23,95	1,150
30	0,872	7,8	0,3151	0,0372	24,02	0,800
60	0,938	16,1	0,3305	0,0218	43,07	0,720
120	0,965	28,5	0,0340	0,0122	78,86	0,650
300	0,965	28,5	0,0340	0,0122	78,86	0,650

Таблица 4

Кинетика реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при 155° и 0,352 мол/л

Продолжительность в мин.	Степень завершенности реакции p	Глубина реакции c_p	x мол/л	$(a-x)$ мол/л	$\frac{x}{(a-x)\cdot a}$	K в л/мол. мин.
10	0,827	5,7	0,2931	0,0607	13,363	1,363
20	0,882	8,4	0,3123	0,0415	21,3	1,06
30	0,923	12,9	0,3267	0,0271	34,0	1,13
60	0,956	22,7	0,3382	0,0155	61,4	1,02
120	0,976	41,7	0,3459	0,0079	123,4	1,03
300	0,995	—	—	—	—	—

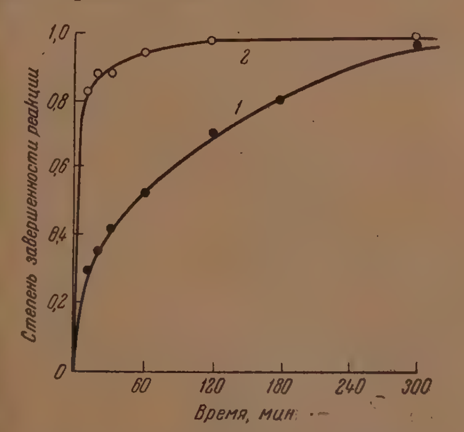
Наряду с определением количества исходных веществ в различные промежутки времени, что позволяло определить скорость реакции в зависимости от температуры реакции и концентрации исходных веществ, нами были определены молекулярные веса образовавшихся полиуретанов. Полученные результаты приведены в табл. 5; там же для сопоставления приведена степень завершенности реакции в различные промежутки времени.

Таблица 5

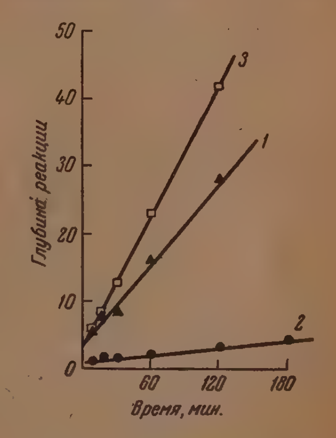
Изменение молекулярного веса полиуретанов в зависимости от температуры реакции при концентрации 0,352 мол/л

Продолжительность в мин.	Температура реакции					
	145°			155°		
	степень завершенности реакции p	вязкость 0,5%-ного раствора в водном феноле	молекулярный вес полиуретана	степень завершенности реакции p	вязкость 0,5%-ного раствора в водном феноле	молекулярный вес полиуретана
10	0,826	—	—	0,827	—	—
20	0,870	—	—	0,882	—	—
30	0,872	0,082	5 000	0,923	0,105	6 500
60	0,938	0,109	6 700	0,956	0,134	8 300
90	—	0,132	8 200	—	0,153	9 500
120	0,965	—	—	0,976	—	—
180	—	0,167	10 300	—	0,212	13 200
300	0,965	0,203	12 600	0,995	0,244	15 200

Обсуждение полученных результатов. Полученные нами результаты исследования реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем, приведенные в табл. 2, 3, 4 и 5, позволяют сделать ряд важных



Фиг. 1. Кинетика реакции совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при 145°: *1* — концентрация исходных реагентов 0,0703 мол/л.; *2* — концентрация исходных реагентов 0,352 мол/л



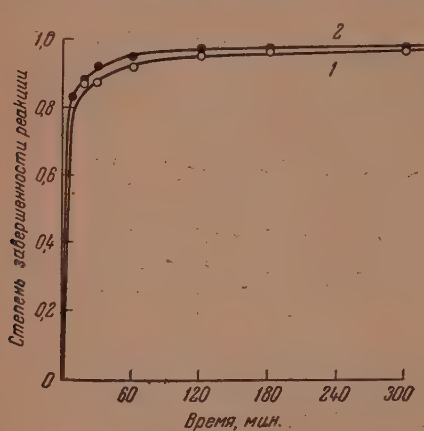
Фиг. 2. Изменение глубины реакции совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при различных концентрациях и температурах: *1* — 145°, 0,3523 мол/л; *2* — 145°, 0,07028 мол/л; *3* — 155°, 0,3538 мол/л

выводов о закономерностях кинетики реакции диизоцианатов с гликолями и о механизме этого процесса. Прежде всего отметим влияние концентрации исходных реагентов.

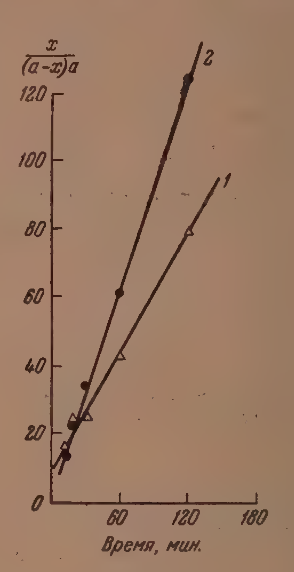
Как видно из фиг. 1, с увеличением концентрации исходных реагентов происходит, при одинаковой температуре, равной 145°, значительное ускорение реакции, в результате чего степень завершенности реакции, равная 0,826, достигается при концентрации 0,352 мол/л через 10 мин., в то время как при концентрации 0,0703 мол/л для этого нужно свыше 180 мин.

На фиг. 2 показано, как изменяется глубина реакции (c_p) в зависимости от концентрации и температуры реакции.

Из графика ясно видно, что глубина реакции, обозначающая изменение отношения исходного количества функциональных групп, взятых в реакцию, к количе-



Фиг. 3. Зависимость степени завершенности реакции от продолжительности опыта: *1* — при 145°; *2* — при 155°



Фиг. 4. Графическое определение констант скоростей при концентрации исходных веществ, равной 0,253 мол/л: *1* — при 145°; *2* — при 155°

ству функциональных групп в данный момент ($c_p = N_0/N$), с ростом концентрации и температуры реакции также возрастает.

Влияние температуры реакции при концентрации исходных веществ равной 0,352 мол/л, показано на фиг. 3.

Как видно из фиг. 3, при повышении температуры на 10°, от 145 до 155° наблюдается заметное ускорение реакции.

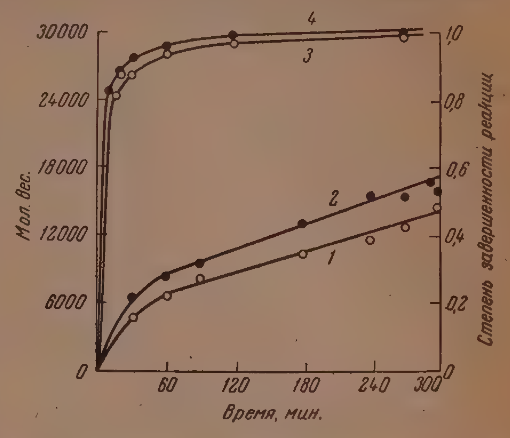
Нами был определен порядок реакции по Вант-Гоффу (см. табл. 2, 3, 4) и оказалось, что реакция диизоцианата дифенилметана с тетраметилен гликолем протекает по второму порядку, как бимолекулярная реакция Средняя величина констант скоростей была определена по тангенсу угл наклона прямой, полученной, если по оси ординат отложить величин $\frac{x}{(a-x)\,a}$, а по оси абсцисс — время. Средняя величина константы пр 145° оказалась равной 0,571 $\frac{\text{л}}{\text{мол.мин.}}$, а при 155° константа равнялась 1 На фиг. 4 приведены графики, по которым определялись средние значе ния констант.

На основании полученных данных был вычислен температурный коэф фициент реакции, который для интервала 145—155° оказался равны 1,751. Энергия активации реакции диизоцианата дифенилметана с тетра метиленгликолем оказалась равной 19 900 кал/мол.

На основании данных табл. 5 построены кривые, приведенные на фиг. 5 которые показывают, как изменяется в процессе реакции молекулярны вес образующегося полиуретана и как изменяется в то же время степен

завершенности реакции или, иными словами, как расходуются исходные вещества.

Сопоставление этих кривых позволяет сделать весьма существенные выводы о росте молекул полиуретана в ходе реакции. Если сравнить кривые *1* и *2*, которые относятся к температуре 145°, или кривые *3* и *4*, относящиеся к температуре 155°, то легко увидеть, что нет полного соответствия между степенью завершенности реакции и ростом молекулярного веса полиуретана. Уже по истечении 60 мин. исходные вещества израсходуются на 94—96%, а молекулярный вес полиуретана, несмотря на это, продолжает расти и увеличиваться за следующие 240 мин. вдвое, хотя изменение количества исходных веществ за это время составляет всего лишь 2,5—3,5%. Следовательно, рост молекул полиуретана на последних этапах реакции происходит уже не за счет молекул исходных мономеров, а в результате взаимодействия макромолекул между собой.



Фиг. 5. Зависимость молекулярного веса (*1* — при 145°; *2* — при 155°) и степени завершенности реакции (*3* — при 145°; *4* — при 155°) от продолжительности опыта

Этот вывод находится в полном соответствии с результатами исследования реакции поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой, проведенного одним из нас совместно с Виноградовой [4]. При этом было обнаружено также, что исходные мономеры исчерпываются уже на первых этапах реакции и, несмотря на это, рост молекул полиэфира продолжается далее за счет взаимодействия макромолекул между собой.

Этот вывод имеет существенное значение для понимания многих процессов химии высокомолекулярных соединений, так как показывает, что макромолекулы обладают достаточно большой подвижностью, и благодаря этому, имеют высокую реакционную способность, что необходимо учитывать во всех случаях. Повидимому, реакции макромолекул могут иметь существенное значение в различных процессах и в том числе и в полимеризации.

В заключение остановимся на краткой характеристике некоторых особенностей реакции диизоцианатов с гликолями. Прежде всего нужно отметить известную аналогию реакций диизоцианатов и кетенов. Это сходство легко может быть понято, если учесть, что кетены являются внутренними ангидридами карбоновых кислот:

R—CH|H—CO—OH| ,

а изоцианаты также можно рассматривать как внутренние ангидриды замещенных карбаминовых кислот:

R—N|H—CO—OH| .

В связи с этим имеется довольно большое сходство в реакциях изоцианатов и кетенов, которое проявляется в том, что наиболее типичные реакции обоих классов соединений — это реакции присоединения по двойной связи различных веществ, содержащих подвижные атомы водорода, как то: спиртов, кислот, аминов, или полимеризация, представляющая, в сущности, присоединение такой же молекулы. Поэтому изложенные ниже соображения о реакциях изоцианатов, повидимому, применимы в равной степени и к реакциям кетенов.

Можно полагать, что двойная связь углерода с азотом в изоцианатах сильно поляризована под влиянием атома кислорода и поэтому весьма склонна к присоединению поляризованных молекул по схеме:

$$R-\overline{N}=\overset{+}{C}=O+R^{I}\overline{O}-\overset{+}{H}\rightarrow R-NH-COO-R^{I}.$$

Этим объясняется тот факт, что реакция изоцианатов с гликолями и особенно с более сильно поляризованными аминами протекает весьма быстро со скоростью, типичной для ионных реакций.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при температурах 145 и 155° в растворе нитробензола при концентрациях раствора 0,352 и 0,0703 мол/л.

2 Изучена скорость роста молекулярного веса полиуретана во времени при совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем.

3. Найдено, что с ростом концентрации исходных веществ и с повышением температуры растет скорость реакции совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями.

4. Установлено, что с повышением температуры реакции и с ростом концентрации исходных веществ увеличивается молекулярный вес образующегося полиуретана.

5. Найдено, что на последних этапах реакции совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями рост молекулярного веса происходит в основном за счет взаимодействия макромолекул полиуретана между собой.

6 Предложен новый метод определения молекулярного веса полиуретанов по концевым изоцианатным группам.

7. Определены константы скоростей, температурный коэффициент и энергия активации реакции диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и И. А. Грибова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 550.
2. В. В. Коршак и И. А. Грибова, ДАН 82, 397 (1952).
3. В. А. Замятина и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 6, 609.
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 21, 1176 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. В. БОГДАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 3. СТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Синтез и исследование свойств ацетиленовых ацеталей представляет несомненный интерес в связи с их высокой реакционной способностью. В предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены методы синтеза моно- и диалкиловых ацеталей ацетиленовых гликолей общих формул:

$$\underset{\underset{\underset{OR'}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{R_2C}}-C\equiv C-C(OH)R_2 \quad (I) \qquad \text{и} \qquad \underset{\underset{\underset{OR'}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{R_2C}}-C\equiv C-\underset{\underset{\underset{OR'}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{CR_2}}. \quad (II)$$

Синтезированные новые вещества, как и методы их синтеза, представляют интерес для химии ацетилена. Как отмечалось ранее [1, 2], при синтезе диацеталей ацетиленовых гликолей всегда образуются соответствующие монозамещенные ацетали. На основании этого было сделано предположение о ступенчатости этой реакции, т. е. что образующийся в первую стадию моноацеталь или может быть выделен, или, будучи оставлен в реакционной среде, присоединяет вторую молекулу винилового эфира и образует диацеталь, как это показано на следующей схеме:

$$R_2C(OH)-C\equiv C-C(OH)R_2 + CH_2=CH-OR' \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2C(OH)-C\equiv C-\underset{\underset{\underset{OR'}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{CR_2}} \xrightarrow{CH_2=CH-OR''} \underset{\underset{\underset{OR''}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{R_2C}}-C\equiv C-\underset{\underset{\underset{OR'}{|}}{OCH-CH_3}}{\underset{|}{CR_2}};$$

где R' и $R'' = C_2H_5$; C_4H_9; C_8H_{17}.

Ступенчатый механизм синтеза позволяет получить два ряда производных ацетиленовых гликолей: моно- и диацеталей. Большинство известных производных ацетиленовых гликолей является дизамещенными соединениями [3, 4]. Из монозамещенных ацетиленовых гликолей в литературе известны этиловый и изоамиловый неполные эфиры тетраметилбутиндиола, полученные и исследованные Залькиндом [5]. Интересно, что образование моноацеталей типа (I), а также смешанных ацеталей, оказалось возможным только для ряда ацетиленовых гликолей. В случае предельных или этиленовых гликолей, а также глицерина и других многоатомных спиртов, попытки выделить моно- и диацетали оказались безуспешными вследствие происходящей циклизации [6, 7, 8, 9].

Для глицерина [8] этот процесс протекает по схеме (стр. 678).

При взаимодействии этиленгликоля с виниловыми эфирами, как правило, образуются циклические ацетали [9], и только применение исключительных условий синтеза (избыток винилового эфира, строгий температурный предел, отсутствие кислого катализатора) помогло этим авто-

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{CH_2=CH-OR} \left[\begin{array}{l} CH_2O-CH\langle^{OR}_{CH_3} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \right] \rightarrow \begin{array}{l} \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OH \end{array} \rangle CH-CH_3 \\ \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2O \end{array} \rangle CH-CH_3 \end{array} + 2ROH.$$

рам частично избежать циклизации. Однако выделенные моноацетали этиленгликоля оказались очень неустойчивыми соединениями и при перегонке циклизовались по схеме:

$$OHCH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OAlk}{\underset{|}{OCH}}-CH_3 \rightarrow CH_3-CH\langle^{OCH_2}_{OCH_2}\rangle + AlkOH$$

Дегидратация тетраметил- и тетрафенилбутиндиолов [10, 11] наблюдалась при конденсации их с фенолом; при этом фенол присоединялся по тройной связи гликоля.

В литературе имеются и более ранние указания на препятствующее действие тройной связи, например при реакции дегидратации ацетиленовых гликолей [12]. В этом случае вместо циклизации, как это имеет место у насыщенных пинаконов, происходит образование непредельных углеводородов по схеме:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\rangle C(OH)-C\equiv C-C\langle^{CH_3}_{CH_3}(OH) \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array}\rangle C-C\equiv C-C\langle^{CH_2}_{CH_3}$$

Аналогично этому при изучении магнитных полей ацетиленовых гидроксилсодержащих соединений [13] отмечено экранирующее действие тройной связи.

Исследования Фаворского и его школы [14, 15, 16] доказали возможность существования карбоциклических систем с тройной связью, начиная лишь с 8-членного цикла. Циклизация моноацеталей ацетиленовых гликолей также исключена вследствие того, что тройная связь создает большое напряжение углеродной цепи молекулы, препятствующее циклизации, которая могла бы привести к образованию лишь 7-членного цикла.

В настоящем сообщении экспериментально подтверждено предположение о ступенчатости образования диацеталей ацетиленовых гликолей на примерах диэтилового, этилбутилового и диоктилового ацеталей бутиндиола.

Ступенчатый синтез диацеталей осуществлен двумя способами: каталитическим и термическим. При этих способах из моноацеталей были выделены с хорошими выходами соответствующие диацетали. При попытке получения смешанного этилоктилового диацеталя бутиндиола был выделен симметричный диэтиловый ацеталь, образование которого можно объяснить процессом симметризации образующегося в первую стадию смешанного диацеталя по следующей схеме:

$$\left[CH_3-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-OCH_2-C\equiv C-CH_2O-\underset{\displaystyle OC_8H_{17}}{\underset{|}{CH}}-CH_3\right] \xrightarrow{2CH_2=CH-OC_8H_{17}}$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OC_8H_{17}}{\underset{|}{CH}}-OCH_2-C\equiv C-CH_2O-\underset{\displaystyle OC_8H_{17}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + \left[CH_3-CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_8H_{17}}\right].$$

Смешанный этилоктиловый ацеталь ацетальдегида, симметризуясь, дает выделенный нами диоктиловый ацеталь ацетальдегида по схеме:

$$2CH_3-CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_8H_{17}\end{matrix} \longrightarrow CH_3-CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + CH_3-CH\begin{matrix}\diagup OC_8H_{17}\\ \diagdown OC_8H_{17}\end{matrix}.$$

Интересно, что симметризация наблюдалась главным образом в случае этилоктилового диацеталя бутиндиола и в меньшей степени в случае этилбутилового диацеталя бутиндиола. Такое различие в поведении объясняется, вероятно, большей разницей в молекулярных весах алкоксильных радикалов, одновременно входящих в молекулу диацеталя: чем больше эта разница, тем молекула смешанного ацеталя менее устойчива и тем заметнее симметризация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Исходные виниловые эфиры очищались по ранее описанной методике [14] и имели константы, приведенные в табл. 1. Бутиндиол имел т. кип. 142—143° (14 мм); т. пл. 57—58°.

I. Ступенчатый синтез диэтилового ацеталя бутиндиола

$$C_2H_5O-(CH_3)CHO-CH_2-C\equiv C-CH_2-OCH(CH_3)-OC_2H_5$$

Получение моноэтилового ацеталя бутиндиола термическим способом. Нагреванием в автоклаве до 81—88° смеси 43 г (0,5 мол.) бутиндиола и 37 г (0,5 мол.) винилэтилового эфира в течение 2 час. и последующей дестилляцией в вакууме было выделено 60,2 г (77,0% от теорет.) моноэтилового ацеталя бутиндиола с константами (табл. 2), совпадающими с литературными [1].

Получение диэтилового ацеталя бутиндиола из моноацеталя термическим способом. В бомбу из нержавеющей стали объемом в 300 мл было загружено 33,5 г моноэтилового ацеталя бутиндиола и 17,0 г винилэтилового эфира. Бомба нагревалась на масляной бане до 100—105° в течение 12 час. Выгружено 49,6 г светложелтого продукта, из которого при вакуумной разгонке получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 137° (33—18 мм),	8,2 г
Фр. II, т. кип. 137—138° (18 мм),	35,3 г
Остаток	4,9 г

Фракция I содержала не вошедший в реакцию винилэтиловый эфир с т. кип. 36,0—36,5° и n_D^{20} 1,3775.

Фракция II представляла собой диэтиловый ацеталь бутиндиола с константами (см. табл. 2), совпадающими с литературными [1]. Выход его 72,4% от теорет.

Получение диэтилового ацеталя бутиндиола из моноацеталя каталитическим способом. К раствору 20 г моноэтилового ацеталя бутиндиола, в 20 г диоксана в присутствии 3 капель концентрированной соляной кислоты при перемешивании прибавлено по каплям 11,0 г винилэтилового эфира. При этом наблюдалось повышение температуры до 30°. Последующее нагревание проводилось до 48—50° в течение 4,5 час. Внешне не изменившийся раствор был обработан поташом и оставлен на ночь. После фильтрования и отгонки диоксана перегонкой в вакуме выделено 28,7 г диэтилового ацеталя бутиндиола с константами: т. кип. 140—141° (20 мм); n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,9727; выход 98,3% от теорет.

---

* В выполнении опытов принимала участие старший лаборант М. С. Егорова.

Таблица 1

Константы исходных виниловых эфиров

№ по пор.	Эфир	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}
1	Винилэтиловый	36,0—36,5	1,3785
2	Винилбутиловый	93,0—93,5	1,4035
3	Винилоктиловый	59—60 (10 мм)	1,4275

Таблица 2

Константы полученных ацеталей

№ по пор.	Формула ацеталя	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$HO—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—OCH(CH_3)—OC_2H_5$	127—128 (11)	1,4550	1,0188
2	$CH_3—CH(OC_2H_5)O—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—OCH(OC_2H_5)—CH_3$	137—138 (18)	1,4400	0,9743
3	$CH_3—CH(OC_2H_5)O—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—OCH(OC_4H_9)—CH_3$	141—142 (6)	1,4420	0,9595
4	$CH_3—CH(OC_8H_{17})_2$	150—151,5 (7)	1,4315	0,8408
5	$CH_3—CH(OC_8H_{17})O—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—OCH(OC_8H_{17})—CH_3$	161—165 (0,05)	1,4500	0,9150

II. Ступенчатый синтез этилбутилового диацеталя бутиндиола $[C_2H_5O(CH_3)CHO—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—OCH(CH_3)—OC_4H_9]$

Получение моноэтилового ацеталя бутиндиола. Методика получения моноэтилового ацеталя бутандиола была дана выше.

Получение этилбутилового ацеталя бутиндиола из моноэтилового каталитическим способом. К раствору 15,0 г моноэтилового ацеталя бутиндиола в 10 г диоксана в присутствии капли концентрированной соляной кислоты при комнатной температуре прибавлено 12,0 г винилбутилового эфира. Затем смесь нагревалась 3 часа до 40° и после отгонки диоксана подвергалась разгонке в вакууме:

Фр. I, т. кип. 130—154° (13 мм); 9,7 г
Фр. II, т. кип. 154—162° (13 мм); 6,5 г
Остаток 7,5 г

Из фракции I выделено 3 г не вошедшего в реакцию моноэтилового ацеталя бутиндиола с константами: т. кип. 130—131° (14 мм); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,0185.

Из фракции II выделено 4,5 г продукта, имевшего следующие константы: т. кип. 141—142° (6 мм); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9595; найдено MR 71,23; вычислено MR 71,36.

Найдено %: C 64,45; 64,38; H 9,91; 9,98
$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 64,83; H 10,09
Найдено M: 238,90
$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено M: 258,35

Гидролиз и определение ацеталя (описание методики см. [1, 2]): 97,2; 98,0%.

Константы и анализ выделенного продукта позволяют принять его за этилбутиловый диацеталь бутиндиола. Выход его составляет 28,1% от теорет. Этилбутиловый диацеталь бутиндиола получен также термическим способом, нагреванием эквимолекулярных количеств моноэтилового ацеталя бутиндиола и винилбутилового эфира до 115—120° в течение 12 час. в бомбе.

III. Взаимодействие моноэтилового ацеталя бутиндиола и винилоктилового эфира

$$[C_2H_5O(CH_3)CHO—CH_2—C{\equiv}C—CH_2OCH(CH_3)—OC_8H_{17}]$$

Исходным продуктом в этом синтезе служил моноэтиловый ацеталь бутиндиола, описанный выше. К раствору 25,3 г моноэтилового ацеталя бутиндиола в 23 г диоксана, в присутствии 3 капель концентрированной соляной кислоты, по каплям, при 60—65° прибавлено 26 г винилоктилового эфира. Затем смесь нагревалась до 80—85° в течение 16 час. и после отгонки диоксана в слабом вакууме разгонялась:

Фр. I, т. кип. 122—155° (6 мм), 30,0 г
Фр. II, т. кип. 155—185° (10 мм), 13,4 г
Остаток 7,0 г

Из фракции I при повторных разгонках выделено 7,5 г продукта, имевшего следующие константы: т. кип. 150—151,5° (7мм); n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,8408; найдено MR 88,29; вычислено MR 88,61.

Найдено %: C 74,84; 74,93; H 13,20; 13,32
$C_{18}H_{38}O_2$. Вычислено %: C 75,46; H 13,37
Найдено M: 268,1; 274,1
$C_{18}H_{38}O_2$. Вычислено M: 286,48

Константы и анализ выделенного вещества позволяют принять его за диоктиловый ацеталь ацетальдегида [17]. Выход его 15,7% от теорет.

Из фракции II выделено 10 г продукта с константами: т. кип. 161—165° (0,05 мм); n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,9150; найдено MR 116,9; вычислено MR 117,10. (Продукт даже в глубоком вакууме перегоняется с легким разложением.)

Найдено %: C 71,81; 71,67; H 11,54; 11,38
$C_{24}H_{46}O_4$. Вычислено %: C 72,31; H 11,63
Найдено M: 349,30; 336,50
$C_{24}H_{46}O_4$. Вычислено M: 338,61
Гидролиз и определение ацеталя: 97,57; 96,62%.

Гидролиз и определение ацеталя: 97,57; 96,62%.

Найденные константы и анализ дают возможность считать выделенный продукт за диоктиловый ацеталь бутиндиола. Выход его 15,1% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Доказан ступенчатый механизм реакции присоединения виниловых эфиров к ацетиленовым гликолям.

2. Выделены с хорошими выходами как при термическом, так и при каталитическом способах промежуточные продукты этой реакции: моноацетали ацетиленовых гликолей.

3. Из моноацеталей ацетиленовых гликолей получены различными методами соответствующие диацетали: диэтиловый, этилбутиловый и диоктиловый ацетали бутиндиола, из которых два последних получены впервые.

4. Показано, что при получении смешанных диацеталей из соответствующих моноацеталей, наряду с основным процессом, имеет место процесс симметризации, усиливающийся с возрастанием разницы в молекулярных весах радикалов исходных виниловых эфиров. Результатом этого процесса является образование симметричного диацеталя, представляющего собой продукт замещения низкомолекулярной алкоксигруппы на более высокомолекулярную.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **23**, 61 (1953).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 6, 1054.
3. R. Lespieau, Ann. Chim. Phys., (8) **27**, 139.
4. А. Д. Петров и П. С. Батаев, ДАН **57**, № 2, 155 (1947).
5. Ю. С. Залькинд и Л. П. Чигогидзе-Чантуришвили, ЖОХ **20**, 719 (1950).
6. G. F. Ninnion a. W. S. Murray, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1220 (1942).
7. Герм. пат. 800398 (1950); С. А. 45, 1625 (1951).
8. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. М. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 1, 166.
9. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и З. С. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 4, 671.
10. Ю. С. Залькинд и О. Ф. Моисеева, ЖОХ **20**, 888 (1950).
11. Ю. С. Залькинд и С. Г. Кузнецова, ЖОХ **15**, 480 (1945).
12. G. Dupont, Ann. Chim., (8) **30**, 485 (1913).
13. P. Pascal, Bull. Soc. chim. **11**, 636 (1912).
14. А. Е. Фаворский, ЖОХ **6**, 720 (1936).
15. А. Е. Фаворский и В. Н. Божовский, ЖРХО **44**, 1054, (1912).
16. А. Е. Фаворский и Н. А. Домнин, ЖОХ 8, 851 (1938).
17. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ, **16**, 937 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ и М. А. МЕДЕЛЯНОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИВИНИЛГЛИЦЕРИНОВОГО ЭФИРА С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И 1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

В предудущих сообщениях о взаимодействии простых виниловых эфиров с глицерином [1] и поливиниловым спиртом [2] было установлено, что реакция протекает с образованием соответствующих циклических ацеталей.

Настоящее исследование посвящено изучению хода реакции в случае, когда оба компонента являются многофункциональными соединениями. Исследование проводилось на примере тривинилглицеринового эфира и гликолей (этилен- и 1,4-бутиленгликоля). Было показано [3], что взаимодействие гидроксильных групп этиленгликоля во многих реакциях протекает или ступенчато или одновременно, в силу чего необходимо создание различных условий для получения моно- и дипроизводных его.

При взаимодействии этиленгликоля с простыми алкилвиниловыми эфирами образование моноалкилацеталей наблюдается при нагревании, тогда как соответствующие диалкилацетали этиленгликоля получаются преимущественно в присутствии катализатора. Одновременно отмечается легкость превращений моноацеталей, ведущих к образованию циклического ацеталя:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix} \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2 \\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big| + ROH.$$

Большое влияние имеет соотношение исходных компонентов: так, при молярных соотношениях винилового эфира и этиленгликоля получаются моноалкилацетали, тогда как при эквивалентных соотношениях реагирующих веществ образуется соответствующий циклический ацеталь.

Образование диалкилацеталей этиленгликоля достигается взаимодействием его с избытком винилалкилового эфира в присутствии катализатора. Избыток простого винилового эфира имеет важное значение, так как обратный порядок добавления реагентов ведет к сдвигу реакции в сторону циклизации моноацеталя. Авторы объясняют это тем, что ацетализация одной гидроксильной группы этиленгликоля вызывает повышение активности водорода оставшейся гидроксильной группы, вследствие чего и происходит циклизация моноацеталя с выделением спирта. При наличии же избытка винилового эфира превращение моноацеталя в циклический ацеталь тормозится образованием водородной связи

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix} + CH_2=CHOR \rightarrow CH_3\underset{\substack{| \\ OCH_2CH_2OH}}{\overset{\substack{OR \\ |}}{CH}} \ldots\ldots \underset{\substack{| \\ OR}}{\overset{\substack{CH_2 \\ \|}}{CH}}$$

Получение ацеталей гликолей, содержащих в своем составе свободные гидроксильные группы, наблюдалось на примере непредельных гликолей. Фактором, препятствующим циклизации, в этом случае является наличие тройной связи. При исследовании взаимодействия виниловых эфиров с тетраметилбутиндиолом и бутиндиолом-1,4 одним из нас совместно с Богдановой [4, 5] не было выделено циклических ацеталей; в результате реакции были получены моно- и диацетали тетраметилбутиндиола и бутиндиола-1,4, причем установлено, что образование диацеталей протекает через стадию образования моноацеталей, выход которых зависит от условий синтеза.

В настоящей работе при изучении взаимодействия тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем и 1,4-бутиленгликолем при молярных соотношениях тривинилглицеринового эфира и этиленгликоля в первую очередь должен образоваться смешанный ацеталь винилового эфира глицерина и этиленгликоля [1]

$$\begin{array}{l} CH_2OCH=CH_2 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HOCH_2 \\ | \\ HOCH_2 \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} \qquad OCH_2CH_2OH \\ \qquad | \\ CH_2OCH-CH_3 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CH_2OCH_2=OH_2 \\ \qquad (I) \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ | \\ CHOCH=CH_2 \\ \quad (II) \end{array} + \begin{array}{c} OCH_2CH_2O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \\ (III) \end{array}$$

который, будучи непрочным соединением, распадается с образованием неполного винилового эфира глицерина (II) и циклического ацеталя этиленгликоля (III).

В результате изомеризации дивинилового эфира глицерина (II) образуются 1,2- и 1,3-ацетали моновинилового эфира глицерина (IV) и (V). Последние, реагируя с этиленгликолем, образуют смешанные ацетали (VI) и (VII), которые, распадаясь, приводят к получению 1,2- и 1,3-ацеталей глицерина (VIII) и (IX) и ацеталя этиленгликоля (III):

$$\begin{array}{l} CH_2O \diagdown \\ | \qquad\quad CH-CH_3 \\ CH-O \diagup \\ | \\ CH_2OCH=CH_2 \\ \qquad (IV) \end{array} + \begin{array}{l} HOCH_2 \\ | \\ HOCH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \diagdown \\ | \qquad\quad CH-CH_3 \\ CH-O \diagup \\ | \\ CH_2OCH-CH_3 \\ \qquad | \\ \qquad OCH_2CH_2OH \\ \qquad (VI) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2O\text{———}| \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CHOCH=CH_2\ CHCH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2O\text{———}| \\ \qquad (V) \end{array} + \begin{array}{l} HOCH_2 \\ | \\ HOCH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_2O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad \diagdown \\ CH_3CHO-CH \qquad CH-CH_3 \\ \qquad | \qquad\quad | \qquad \diagup \\ HO-CH_2CH_2O \quad CH_2O \\ \qquad\qquad\qquad\quad (VII) \end{array} \Bigg\} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \diagdown \\ | \qquad\quad CH-CH_3 \\ CHO \diagup \\ | \\ CH_2OH \\ (VIII) \end{array} + \begin{array}{l} CH_2O\text{——}| \\ | \qquad\qquad | \\ CH-OH\ CHCH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2O\text{——}| \\ \quad (IX) \end{array} + 2 \begin{array}{c} OCH_2CH_2O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \\ (III) \end{array}$$

Разделение изомерных ацеталей (VIII) и (IX) основано на различной растворимости полученных их бензоатов в низкокипящей фракции бен-

зина. В ходе работы был выделен также триацеталь глицерина (X), образование которого возможно за счет взаимодействия ацеталей (IV) и (VIII):

$$\begin{array}{lll} CH_2O & & OCH_2 \\ | \quad \diagdown & & \diagup \quad | \\ | \qquad CHCH_3 & + \quad CH_3CH & | \\ | \quad \diagup & & \diagdown \quad | \\ CHO & & OCH \\ | & & | \\ CH_2OCH=CH_2 & & HO-CH_2 \\ \quad (IV) & & \quad (VIII) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} CH_2O & & OCH_2 \\ | \quad \diagdown & & \diagup \quad | \\ | \qquad CHCH_3 & CH_3CH & | \\ | \quad \diagup & & \diagdown \quad | \\ CHO & CH_3 & OCH \\ | & | & | \\ CH_2O & -CH-O- & CH_2 \\ & (X) & \end{array}$$

При эквимолекулярных соотношениях тривинилглицеринового эфира и этиленгликоля (2 : 3) реакция в основном протекает с образованием циклических ацеталей глицерина и этиленгликоля (III) и (VIII).

Образование незначительного количества 1,3-глицеринацеталя (IX) следует объяснить следующим образом: при взаимодействии тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем образуется смешанный ацеталь, в первую очередь за счет α-винильной группы эфира; дальнейшее расщепление смешанного ацеталя протекает, очевидно, в направлении образования 1,2-дивинилового эфира глицерина; последний изомеризуется в моновиниловый эфир 1,2-глицеринацеталя, благодаря пространственной близости свободной первичной OH-группы к винильной группе в α-положении.

При взаимодействии тривинилглицеринового эфира с 1,4-бутиленгликолем, при молярном соотношении компонентов, реакция образования циклических ацеталей протекает, очевидно, по той же схеме, как это имеет место и с этиленгликолем. В действительности нами были выделены: циклический ацеталь 1,4-бутиленгликоля

$$\begin{array}{c} OCH_2CH_2CH_2CH_2O \quad (XI) \\ \diagdown \qquad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

два ацеталя глицерина (VIII), (IX) и триацеталь глицерина (X).

Образование циклических ацеталей этиленгликоля и 1,4-бутиленгликоля можно объяснить следующим образом: после установления водородной связи между кислородом 1,2-глицеринацеталя и водородом этиленгликоля или 1,4-бутиленгликоля протекает процесс перевинилирования по следующей схеме:

$$\begin{array}{l} CH_2O\diagdown \\ | \qquad\quad CH-CH_3 \\ CHO\diagup \\ | \\ CH_2-OCH=CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad H-OCH_2CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O\diagdown \\ | \qquad\quad CHCH_3 \\ CH_2O\diagup \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CH_2=CHO-CH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} O-CH_2CH_2O \\ \diagdown \qquad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2O\diagdown \\ | \qquad\quad CHCH_3 \\ CH_2O\diagup \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Таким образом, при образовании циклических ацеталей этиленгликоля и 1,4-бутиленгликоля происходит косвенное винилирование последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применялся тривинилглицериновый эфир, полученный по методу Фаворского и Шостаковского, с т. кип. 164—165°; n_D^{20} 1,4382; d_4^{20} 1,03325; этиленгликоль с т. кип. 196—196,5°; n_D^{20} 1,4279; 1,4-бутиленгликоль с т. кип. 117—118° (7—8 мм); n_D^{20} 1,4470.

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем при молярном соотношении

42,5 г (0,25 г-мол.) тривинилглицеринового эфира и 15,5 г (0,25 г-мол.) этиленгликоля перемешивались в течение $^1/_2$ часа, после чего вносился катализатор — соляная кислота в количестве двух капель (0,028 г); реакция протекала мгновенно с подъемом температуры до 92°. Продукт после нейтрализации поташом перегонялся из колбы Фаворского, причем из взятых для перегонки 51,88 г выделено:

Фр. I, т. кип. 70—80°;		1,45 г	
Фр. II, т. кип. 81—83°;		18,08 г;	n_D^{20} 1,4008
Фр. III, т. кип. 83—100°;	(11—12 мм);	24,97 г;	n_D^{20} 1,4452
Фр. IV, т. кип. 157—166°	(11—12 мм);	4,98 г;	n_D^{20} 1,4496
Фр. V, т. кип. 170°	(11—12 мм);	0,76 г;	n_D^{20} 1,4520
Остаток от перегонки		1,52 г;	n_D^{20} 1,4615

а) При повторной дестилляции фракции II выделено 6,76 г вещества с т. кип. 81—82°; d_4^{20} 0,9858; n_D^{20} 1,3999, отвечающего циклическому ацеталю этиленгликоля (III).

По литературным данным [6]: т. кип. 82,3°; d_4^{24} 0,9770; n_D^{24} 1,3945.

Найдено M 87,60
Вычислено M 88,10

Найдено MR 21,53
$C_4H_8O_2$. Вычислено MR 21,76

Найдено %: C 54,03; 53,75; H 9,30; 9,18
$C_4H_8O_2$. Вычислено %: C 54,54; H 9,09

б) Фракция III реагировала с металлическим натрием и магнийиодметилом и была подвергнута бензоилированию. К смеси 20 г фракции III и 48 г пиридина (т. кип. 114—115°) постепенно добавлено 83,7 г хлористого бензоила (т. кип. 75—76°) (10—11 мм). В результате реакции получено 8,42 г кристаллического бензоата 1,3-этилиденглицерина и 11,36 г жидкого бензоата 1,2-этилиденглицерина, всего 23,92 г (52,6% от теорет.) [1].

Кристаллический бензоат 1,3-этилиденглицерина имел следующие константы: т. пл. 84—85°; найдено M 224,1; вычислено M 222,23.

Найдено %: C 65,03; 65,26; H 6,31; 6,25
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,86; H 6,31

Бензоат 1,2-этилиденглицерина имел константы: т. кип. 179—180° (17 мм); d_4^{20} 1,1556; n_D^{20} 1,5143; найдено M 220,0; вычислено M 222,23; найдено MR 57,34; вычислено для $C_{12}H_{14}O_4$ MR 57,76.

Найдено %: C 64,27; 64,35; H 6,44; 6,37
$C_{12}O_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,86; H 6,31

в) Из фракции IV при повторной дестилляции выделено 2,07 г вещества, не реагирующего с металлическим натрием и имеющего константы: т. кип. 156—157 (11 мм); d_4^{20} 1,1071; n_D^{20} 1,4480; найдено M 266,7; вычислено M 262,29; найдено MR 64,30, вычислено для $C_{12}H_{22}O_6$ MR 63,08.

Найдено %: C 54,26; 54,31; H 8,37; 8,33
$C_{12}H_{22}O_6$. Вычислено %: C 54,96; H 8,39

Константы вещества отвечают триацеталю глицерина (X), характеризуемому по литературным данным [6] следующими показателями: т. кип. 160—162° (14 мм); d_4^{24} 1,1067; n_D^{20} 1,4482.

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем при соотношении в молях 2 : 3

34 г тривинилглицеринового эфира и 18,6 г этиленгликоля перемешивались в течение 1/2 часа; после внесения 1 капли соляной кислоты (0,014 г) температура поднялась до 91°. Из нейтрализованного поташом продукта реакции при разгонке выделены:

Фр. I, т. кип. 74—83,5° (760 мм); 22,67 г
Фр. II, т. кип. 80—93° (12—14 мм); 23,38 г
Фр. III, т. кип. 148—149° (4 мм); 2,50 г
Остаток от перегонки 2,45 г

Из фракции I при повторной перегонке выделено 15,2 г (57,6% от теорет.) циклического гликольацеталя (III) с константами: т. кип. 81—82°; n_D^{20} 1,4002; d_4^{20} 0,9856.

При повторной перегонке фракции II выделить более узкокипящие фракции не представилось возможным. Вещество, собранное в количестве 21 г, имевшее т. кип. 78—90° (10 мм) и n_D^{20} 1,4430, было подвергнуто бензоилированию. При охлаждении бензинового раствора полученных продуктов бензоилирования кристаллизации не наблюдалось. При вакуумировании было выделено 20,8 г бензоата 1,2-ацеталя глицерина, константы которого: т. кип. 165—168° (12—13 мм); n_D^{20} 1,5148; d_4^{20} 1,1569.

Остаток от перегонки (4,67 г) закристаллизовался. Выделенные кристаллы плавились при 69—70°; после многократной перекристаллизации их из низкокипящей фракции бензина (60—70°) было получено 2,6 г дибензоата гликоля с т. пл. 73° [7] и следы бензоата 1,3-ацетальглицерина, плавящиеся при 82—83°. Литературные данные: т. пл. 86° [6]. Фракция III с т. кип. 148—149° (4 мм); n_D^{02} 1,4762, растворимая в воде и реагирующая с металлическим натрием, представляла собой глицерин.

Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с 1,4-бутиленгликолем при молярных соотношениях

21,25 г (0,125 г-мол.) тривинилглицеринового эфира и 11,25 г (0,125 г-мол.) 1,4-бутиленгликоля обрабатывались в условиях, аналогичных опыту с этиленгликолем. По внесении двух капель катализатора HCl (0,028 г) наблюдался подъем температуры до 99°. При разгонке нейтрализованного поташом продукта (взято для перегонки 29,5 г) собраны фракции:

Фр. I, т. кип. 125—128°; 5,8 г; n_D^{20} 1,4315
Фр. II, т. кип. 77—100° (8 мм); 9,6 г; n_D^{20} 1,4468
Фр. III, т. кип. 151—156° (10 мм); 9,25 г; n_D^{20} 1,4505
Остаток от перегонки 3,4 г; n_D^{20} 1,4580

а) Фракция I представляла собой циклический 1,4-ацеталь бутиленгликоля (XI); выход 40% от теорет.; после обработки металлическим натрием и вторичной перегонки она имела следующие константы: т. кип. 127—128°; d_4^{20} 0,9640; n_D^{20} 1,4288; найдено M 117,20; вычислено M 116,15; найдено MR 31,33; вычислено для $C_6H_{12}O_2$ MR 30,99

Найдено %: C 62,15; 62,18; H 10,55: 10,53
$C_6H_{12}O_2$. Вычислено %: C 62,04; H 10,41

Содержание ацеталя (методом гидролитического оксилирования) 98,87; 99,10% [8]

б) Фракция II, реагировавшая с металлическим натрием, была подвергнута бензоилированию, причем получено 10,36 г (58,2% от теорет.) продуктов бензоилирования, из них кристаллического бензоата 1,3-этилиденглицерина с т. пл. 85°—4,12 г и жидкого бензоата 1,2-этилиденглицерина 6,24 г с т. кип. 157—158° (10 мм); n_D^{20} 1,5143; d_4^{20} 1,1559 [6].

в) Из фракции III, после повторной перегонки, выделено 5,65 г вещества, кипящего при 154—156° (10 мм), не реагирующего с металлическим натрием; его константы (d_4^{20} 1,1074; n_D^{20} 1,4483) отвечают триацеталю глицерина (X) [6].

Найдено %: C 54,30; 54,26; H 8,43; 8,37
$C_{12}H_{22}O_6$. Вычислено %: C 54,96 H 8,39

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем при молярном и эквивалентном соотношениях (1:1 и 2:3) и с 1,4-бутиленгликолем при молярном соотношении (1:1).

2. Взаимодействие тривинилглицеринового эфира с этиленгликолем и 1,4-бутиленгликолем при молярном соотношении приводит к образованию циклических ацеталей гликолей (III) и (XI), изомерных ацеталей глицерина (VIII) и (IX) и триацеталя глицерина (X). При эквивалентном соотношении тривинилглицеринового эфира и этиленгликоля были выделены: ацеталь этиленгликоля (III), 1,2-ацеталь глицерина (VIII) и незначительное количество 1,3-ацеталя глицерина (IX).

3. Механизм образованию циклических ацеталей гликолей и глицерина объясняется таутомерией соответствующих ацеталей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. V. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 166.
2. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 535.
3. М. Ф. Шостаковский, П. А. Герштейн и др., Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 671.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 6, 1094.
5. М. Ф. Шостаковский, А. Н. Богданова, ЖОХ 23, вып. 1, 61 (1953).
6. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. H. Foohey, J. Am. Chem. Soc. 52, 1018 (1930).
7. S. Gabriel, Th. Heymann, Ber. 23, 2498 (1890).
8. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 261—264.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ
и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИОННЫЙ ГИДРОЛИЗ ВИНИЛЛАКТАМОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция гидратации и гидролитического расщепления является одним из путей исследования реакционной способности виниловых соединений. Как известно, гидролиз легко осуществляется для ряда веществ в кислой и щелочной среде по ионному механизму. В настоящее время установлено, что указанная реакция может протекать в нейтральной среде по свободно-радикальному механизму [1]. Как отмечалось Шостаковским, ряд виниловых соединений с одинаковой легкостью активируется и свободно-радикальными катализаторами и ионными. Для некоторых веществ один из видов активации осуществляется легче, чем другой. Однако и в таких случаях путем подбора соответствующих условий можно осуществить реакции, активируемые как свободно-радикальными, так и ионными катализаторами [1].

В одной из предыдущих наших работ было показано, что винилкапролактам гидролизуется под влиянием перекиси водорода с образованием капролактама и ацетальдегида [2].

$$CH_2 = CH - \underbrace{N - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_2)_5}_{\text{цикл}} + H_2O \rightarrow CH_3CHO + \underbrace{HN\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_5}_{\text{цикл}}.$$

Под влиянием окислительных катализаторов происходит также и гидролиз винилацетата [3]. В этих случаях процесс протекает по свободно-радикальному механизму и сопровождается полимерообразованием. Представлялось интересным исследовать ионный гидролиз виниллактамов.

Настоящее сообщение посвящено изучению ионного гидролиза винилкапролактама (I) и винилпирролидона (II) под влиянием серной кислоты:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH_2 & & \\ | \qquad\quad | & & \\ CH_2 \qquad CH_2 & & \\ | \qquad\quad | & & \\ CH_2 \qquad C = O & & \\ \diagdown \quad \diagup & & \\ NCH = CH_2 & & \\ \text{(I)} & & \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NCH = CH_2 \\ \text{(II)} \end{array}$$

Исследуемые соединения синтезированы авторами по методу Фаворского и Шостаковского [4].

Известно, что винилалкиловые эфиры общей формулы $CH_2 = CHOR$ (R — алифатический радикал $C_1 - C_5$) легко гидролизуются в кислой среде с образованием ацетальдегида и соответствующих спиртов. Реакция протекает при комнатной температуре в присутствии незначительных количеств кислоты и широко используется для количественного определения простых виниловых эфиров [5]:

$$CH_2=CHOR + HOH \xrightarrow{H^+} \left[CH_3CH\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + ROH$$

В настоящей работе показано, что виниллактамы также гидролизуются по ионному механизму в присутствии серной кислоты с образованием ацетальдегида, вторым продуктом реакции являются лактамы:

$$CH_2=CH-\underset{|}{N}-C(=O)-(CH_2)_n + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + HN-CO\ \ (CH_2)_n$$

Более подробно процесс исследован на примере винилкапролактама. В результате его гидролиза получены ацетальдегид и капролактам. При работе с небольшими навесками винилкапролактама ($\sim$0,1 г) выделяющийся ацетальдегид оттитровывался бисульфитом натрия, что позволило судить о количественной стороне процесса. Было найдено, что гидролиз винилкапролактама в такой слабо кислой среде, как $\sim$0,2 N раствор бисульфита натрия, протекает лишь на 30—35%. Прибавление 2%-ной серной кислоты значительно ускоряет реакцию, однако полнота ее в большей мере зависит от температуры. С целью разработки метода количественного определения винилкапролактама на основе реакции гидролиза был поставлен ряд опытов. Из полученных данных (табл. 1) следует, что процент гидролиза увеличивается с ростом концентрации кислоты и с повышением температуры. Влияние последней особенно заметно при работе с 2%-ной серной кислотой. Достаточно хорошие и воспроизводимые результаты получаются при температуре выше 20°. На основании большого числа опытов показано, что оптимальными условиями для количественного определения винилкапролактама методом гидролиза являются: применение 2%-ной серной кислоты при температуре 23—25° и продолжительности опыта 30 мин.

Полученные данные были использованы для разработки количественного метода определения винилпирролидона. Было найдено, что винилпирролидон гидролизуется в кислой среде труднее, чем винилкапролактам (табл. 2). В ходе исследования установлено, что процент гидролиза винилпирролидона возрастает с увеличением концентрации кислоты, с повышением температуры и продолжительности опыта. Путем варьирования этих трех параметров (концентрация кислоты, температура, время) были подобраны наиболее удовлетворительные условия для количественного определения винилпирролидона. Таковыми являются: проведение гидролиза в среде 10%-ной серной кислоты при температуре 40—42° в течение 30 мин.

Таким образом, показано, что винилкапролактам и винилпирролидон, так же как и простые виниловые эфиры, способны гидролизоваться по ионному механизму в кислой среде, причем винилкапролактам гидролизуется легче, чем винилпирролидон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Гидролиз винилкапролактама в среде 10%-ной серной кислоты. Опыт проводится в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, трубкой для пропускания азота и обратным холодильником, соединенным с четырьмя склянками Тищенко, наполненными дестил-

лированной водой (по 40 мл) для поглощения ацетальдегида. К 10,0 г винилкапролактама [т. кип. 86,5—87° (2,2,5 мм); n_D^{20} 1,5130] прибавляют 100 мл 10 %-ной серной кислоты и нагревают. Уже при 30° наблюдают полное растворение винилкапролактама и выделение ацетальдегида, что свидетельствует о начале гидролиза. Затем температуру реакционной массы повышают до 50—52° и поддерживают в течение $3^1/_2$ час. Одновременно через систему продувают слабый ток азота для более полного вытеснения ацетальдегида. Продукт реакции нейтрализуют углекислым барием, осадок $BaSO_4$ отфильтровывают и промывают пятикратно водой. Водные вытяжки присоединяют к основному фильтрату и перегоняют, сначала при 16 мм (для удаления основной массы воды), затем при более глубоком вакууме. Последнюю часть перегонки проводят в колбе с саблеобразной отводной трубкой. В результате выделяют 5,89 г капролактама [т. кип. 119—121° (4—4,5 мм); т. пл. 67,5—69°]. Проба смешения с заведомо чистым капролактамом не дает депрессии температуры плавления. Кроме того, выделено 1,79 г смолы. Количество прогидролизовавшегося винилкапролактама составляет 72,5 %. Ацетальдегид определялся в водных растворах, полученных в поглотительных склянках Тищенко, и в реакционной массе, так как из последней его не удается полностью удалить даже при выдувании азотом. Определение производилось по методу Риппера [6].

Количество найденного при титровании ацетальдегида:

В склянках Тищенко	1,521 г
В реакционной массе	1,522 г
Всего	3,043 г (расчетное количество 3,16 г)

Ацетальдегид был охарактеризован в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 159—161° (смешанная проба с заведомо чистым образцом не дает депрессии температуры плавления).

2. **Количественное определение винилкапролактама и винилпирролидона.** Все определения проводились на чистых образцах, хранившихся после перегонки не более двух суток. Константы применяемого винилкапролактама: т. кип. 90,5—92° (2,5—3 мм); т. пл. 34—35°. Константы применяемого винилпирролидона: т. кип. 74—74,5° (3 мм); $n_D^{19,5}$ 1,5122.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Опыты проводятся в конической колбе с притертой пробкой, снабженной специальными стеклянными ушками, на которые надеваются металлические пружинки, плотно прижимающие пробку к колбе. Емкость колбы 200—250 мл. В колбу помещают 20 мл серной кислоты определенной концентрации, 25 мл ~ 0,2N раствора бисульфита натрия и охлаждают льдом. В охлажденную массу вносят отвешенную на аналитических весах навеску (60—90 мг) исследуемого виниллактама, плотно закрывают пробкой, энергично встряхивают в течение 5 мин. и помещают в термостат, где выдерживают при заданной температуре в течение необходимого отрезка времени. Затем избыток несвязанного бисульфита натрия оттитровывают 0,1 N раствором иода. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт (без внесения исследуемого вещества). Разница между количеством иода, израсходованного в контрольном и в рабочем опытах, соответствует количеству прогидролизовавшегося винилового соединения [7]. Результаты выполненных анализов сведены в табл. 1 и 2. Из большого числа опытов приводятся данные наиболее характерных определений.

Таблица 1

Условия и результаты гидролиза винилкапролактама в присутствии серной кислоты

№ опыта	Концентрация кислоты в %	Условия гидролиза		Найденное количество вещества в % от взятой навески
		температура в °C	продолжительность в мин.	
1	2	10—12	30	62,24 58,56
2	2	23—25	30	99,40 98,20
3	10	10—12	30	96,98 95,75 95,31
4	10	23—25	30	98,86 99,12

Таблица 2

Условия и результаты гидролиза винилпирролидона в присутствии серной кислоты

№ опыта	Концентрация кислоты в %	Условия гидролиза		Найденное количество вещества в % от взятой навески
		температура в °C	продолжительность в мин.	
5	2	23—25	30	85,58 84,34 84,46
6	2	40—42	30	95,70 95,96
7	10	10—12	30	57,15 52,66
8	10	23—25	30	89,77 92,67 89,84
9	10	23—25	90	98,47 96,65
10	10	23—25	120	100,18 98,74
11	10	40—42	30	96,76 98,11 100,20

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что виниллактамы гидролизуются по ионному механизму в присутствии серной кислоты. На примере винилкапролактама показано, что при этом образуются лактамы и ацетальдегид.

2. Разработана методика количественного определения винилкапролактама и винилпирролидона. Показано, что полнота определения зависит от температуры, продолжительности опыта и концентрации применяемой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 34.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 1, 108.
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 229.
4. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 1 (1943); М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, № 4, 690.
5. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 60.
6. M. Ripper, Monatsh. **21**, 1079 (1900).
7. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ **17**, 1129 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

С. Н. УШАКОВ и О. Ф. СОЛОМОН

О СИНТЕЗЕ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

Впервые синтез циклооктатетраена осуществили в 1911—1913 гг. Вильштеттер, Вазер и Гейдельбергер [1,2] путем постепенного введения двойных связей в восьмичленное карбоциклическое соединение, полученное деструкцией псевдопельтьерина. В 1940 г. Реппе [3, 4] получил циклооктатетраен из ацетилена под давлением в присутствии окиси этилена и цианистого никеля. Указанная работа явилась началом ряда исследований, опубликованных Реппе и сотрудниками в период 1946—1951 гг., по синтезу циклооктатетраена. Реакция проводилась в автоклаве при интенсивном перемешивании в растворителе тетрагидрофуране, в присутствии комплексных никелевых катализаторов и окиси этилена или карбида кальция, под давлением в пределах 15—20 атм (из которых 6 атм создается N_2) и при температуре 60—70°. В течение 40—50 час., наряду с другими продуктами, можно получить циклооктатетраен с выходом до 70% от прореагировавшего C_2H_2. Остальными продуктами реакции являются: «купрен», бензол (10—15%), высшие циклополиолефины [$C_{10}H_{10}$ и $C_{12}H_{12}$ (5—15%)] и небольшое количество растворимых в тетрагидрофуране смол [5, 6, 7, 8, 9].

Указывая на приведенные условия реакции, как на оптимальные, Реппе считает, что лучшим растворителем является тетрагидрофуран. Применение в качестве растворителей бензола, ацетона и эфира приводит к более низким выходам циклооктатетраена [5, 10, 11, 12]. Рассматривая влияние природы катализатора на результаты проведения реакции [5, 11, 13], Реппе утверждает, что активными катализаторами являются соединения никеля, в которых он связан в виде комплекса и весьма лабилен, как, например, цианистый никель, никельацетилацетонат, никельуксусноэтиловый эфир, никельоксалилбензоилтерефталоил и никельортоаминофенол [5, 7, 10, 14].

Применение в качестве катализатора никельхлорида или никельбромида, в которых никель прочно связан с галогенами ионной связью, или никельтерефталоцианина, являющегося комплексным соединением, но также с прочно связанным атомом никеля, показало непригодность их для данного опыта [5]. Однако имеются указания на применение в качестве катализаторов галогенидов никеля вместе с окисью этилена [14], а также соединений меди [15]. Азот при проведении синтеза применяется в качестве разбавителя ацетилена для предотвращения возможного разложения последнего (взрыв в жестких условиях реакции) [9, 10, 13].

О применении для синтеза циклооктатетраена давлений порядка 30 атм, т. е. почти вдвое превышающих давления, рекомендуемые Реппе, сообщается в статье Раймонда [16]. В статье [17], реферирующей работы Реппе, говорится о применении им при синтезе циклооктатетраена температур 70—150° и давлении 15—20 атм, причем выход циклооктатетраена не приводится, но в оригинальных работах Реппе такие данные отсутствуют. В более ранней статье [18] также сообщается о применении высоких температур (70—100°) при проведении синтеза циклооктатетраена из ацетилена под давлением. Имеются указания, что выход циклооктатетраена при этом

получается довольно низкий, 36% на затраченный ацетилен. Остальными продуктами реакции являются: бензол — 6%, куприн — 12% и смолистые вещества — 36%. С этими данными более или менее согласуются данные Каупа [19]. В этой работе, в которой автор воспроизвел условия реакции, применявшиеся Реппе (температура 90°), выход циклооктатетраена получился ~50% от затраченного ацетилена.

Вопросы синтеза циклооктатетраена из ацетилена под давлением каталитическим путем рассматриваются еще в ряде статей реферативного характера. Данные, приводимые в этих статьях, в основном повторяют изложенный выше материал. Совершенно очевидно, что многие выводы и предполагаемые возможности синтеза, содержащиеся в этих статьях, в известной мере преувеличены [20]. Кроме работ, освещающих вопросы синтеза циклооктатетраена из ацетилена под давлением, имеются сообщения о получении циклооктатетраена и другими путями. Так, Кауп и Овербергер [21] синтезировали циклооктатетраен из псевдопельтьерина. Эти синтезы не отличаются оригинальностью, поскольку применяемые методы уже известны по синтезу Вильштеттера. В другой работе [22] описывается метод получения циклооктатетраена из восьмичленного циклического димера хлоропрена.

Механизм образования циклооктатетраена из ацетилена недостаточно изучен. Реппе [5, 10, 11, 13] считает, что роль активного катализатора играют лабильные ацетиленовые соединения (не выделенные в свободном виде); их образованию способствует присутствие циклических органических окисей (окись этилена, тетрагидрофуран). Бергман [23] критикует воззрения Реппе и полагает, что сначала происходит димеризация ацетилена в винилацетилен, а затем димеризация последнего в циклические соединения. Совершенно иная точка зрения развита [24] Кинли, который полагает, что образование циклооктатетраена идет через комплексные соединения никеля с тетрагидрофураном. Какой-либо единой точки зрения на механизм образования циклооктатетраена не существует.

Анализ имеющихся литературных данных по синтезу циклооктатетраена позволяет сделать следующие выводы: а) синтез циклооктатетраена обычными приемами и методами классической органической химии является весьма сложным и мало производительным; б) новый высокопроизводительный способ синтеза циклооктатетраена путем каталитической полимеризации ацетилена под давлением обладает существенными преимуществами; в) последняя реакция мало изучена и отсутствуют достоверные представления о механизме процесса. Не имеется также единой точки зрения на оптимальный температурный режим реакции и оптимальный интервал давления, не выяснены роль и необходимость введения различных компонентов реакции и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачей нашей работы являлось исследование влияния различных факторов на ход реакции полимеризации ацетилена с целью получения максимальных выходов циклооктатетраена при использовании технического ацетилена. Изучалось влияние на выход и скорость образования циклооктатетраена в процессе каталитической полимеризации ацетилена под давлением следующих факторов: 1) природы растворителя ацетилена; 2) природы катализатора; 3) количества катализатора; 4) содержания и количества разбавителя ацетилена; 5) природы водоотнимающих веществ; 6) наличия в сфере реакции воды и других примесей; 7) температурного режима; 8) способа катализа; 9) величины давления ацетилена.

Все исходные материалы непосредственно перед употреблением их подвергались тщательной очистке и характеризовались соответствующим образом.

Диоксан подвергался перегонке над KOH для удаления перекисей и последующей дробной перегонке над металлическим натрием для удаления следов влаги. После перегонки имел следующие константы: т. кип. 100,4—100,8° (760 мм); n_D^{20} 1,4222 ± 0,0001.

Тетрагидрофуран очищался аналогично диоксану и имел следующие константы: т. кип. 64,5 — 64,8° (760 мм); n_D^{20} 1,4089±0,0001. Бензол применялся криоскопический и перегонялся над натрием. После перегонки имел следующие константы: т. кип. 80,1° (760 мм); n_D^{20} 1,5017 ± 0,0001. Тетралин перегонялся под уменьшенным давлением; т. кип. 110° (40 мм); n_D^{20} 1,5402 ± 0,0001. Ацетон подвергался очистке, сушке и перегонке, после чего имел т. кип. 55,5—56,8° (760 мм). Окись этилена подвергалась перегонке над натрием, после чего имела т. кип. 10,9 —11,2° (760 мм). CaC_2 — технический по ГОСТ'у. Силикагель подвергался обезвоживанию нагреванием при 110° в течение 8 час. $CoCl_2$ применялся чистый для анализа. Фталевый ангидрид применялся чистый для анализа. Ацетилацетонат алюминия подвергался перекристаллизации. Ацетилацетонат никеля подвергался сублимации, после чего имел т. пл. 218°. Цианистый никель проверялся на отсутствие иона Cl. Азот — технический; содержание O_2 до 2%. Ацетилен — по ГОСТ'у.

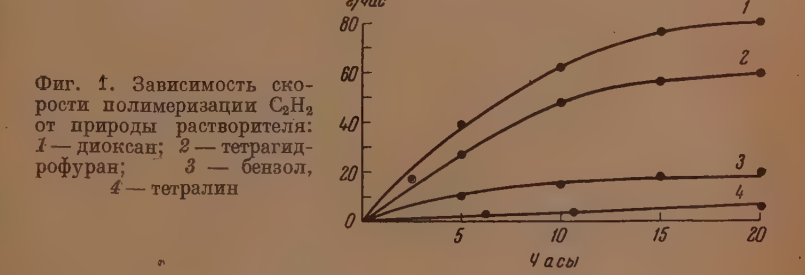
Проведение реакции каталитической полимеризации ацетилена под давлением

Реакционный сосуд представлял собой автоклав вертикального типа из стали V4A, рассчитанный на возможность работы под давлением в 200 атм при 500° (рабочая емкость 1 л). Энергичное перемешивание реакционной смеси обеспечивалось применением мешалки якорного типа, почти достигавшей до дна автоклава и имевшей скорость 250—300 об/мин. Температура в автоклаве измерялась ртутным термометром и поддерживалась с точностью ±2°, что достигалось применением цилиндрической печи с электрообогревателем, регулируемым реостатом. Работа проводилась следующим образом: при снятой крышке автоклава загружались твердые и жидкие исходные продукты, после чего автоклав закрывался, пускалась в ход мешалка и проверялась герметичность путем впуска азота до 30 атм и наблюдения за сохранением давления в течение 10—15 мин. После проверки на герметичность азот выпускался из автоклава и последний продувался ацетиленом в течение 2—3 мин. до содержания кислорода в выходящем из автоклава газе не более 0,5% (остаточное давление было 1,5 атм). Затем автоклав нагревался до желаемой температуры реакции и в него подавался непосредственно из баллона ацетилен до достижения необходимого давления. В процессе реакции рабочее давление регулировалось одним из следующих трех способов: 1) периодической подачей ацетилена из баллона в автоклав по мере падения давления в нем за счет реакции; 2) постоянным током ацетилена путем сообщения во время реакции автоклава с баллоном; 3) получением в автоклаве давления, превосходящего давление в баллоне (в случае проведения реакции в отсутствие разбавителя), путем увеличения температуры автоклава, содержащего ацетилен, растворенный при комнатной температуре. Перед каждой подачей ацетилена отбирались пробы из жидкой и газовой фаз. Пробы из газовой фазы подвергались анализу для качественного и количественного определения содержания следующих соединений: CO_2 — для установления происходящих процессов окисления; R — CHO для установления наличия воды; непредельных соединений типа винилацетилена — с целью установления промежуточных стадий реакции; кислорода — для выяснения его влияния

на направление реакции (купренизация). Пробы из жидкой фазы фильтровались и определялся коэффициент преломления фильтрата с точностью до 0,0001. Количество расходовавшегося ацетилена определялось расчетным путем, с учетом свободного объема автоклава и физических параметров (T и p) и проверкой по взвешиванию стакана автоклава до и после проведения реакции. Реакция прекращалась, когда коэффициент преломления достигал максимальной величины (n_D^{20} 1,475—1,480 в случае диоксана) и прекращалось падение давления. Продукты реакции извлекались из автоклава и подвергались фильтрованию на воронке Бюхнера для отделения образовавшегося при реакции купрена. Из отфильтрованного купрена в аппарате Сокслета экстрагировались адсорбированные жидкие продукты реакции, и фильтрат подвергался ректификации под уменьшенным давлением в токе азота и в присутствии ингибитора (гидрохинон). В результате ректификации получались следующие фракции: 1) растворитель — до 60°; 2) циклооктатетраен — 60,9° (46,5 мм); 3) кубовый остаток: а) желтая жидкость, т. кип. 96° (5 мм); б) синяя жидкость, т. кип. 135° (5 мм); в) смолы, нерастворимые в тетрагидрофуране или в диоксане. Экстрат из купрена подвергался аналогичной перегонке. Режим ректификации регулировался таким образом, чтобы получить циклооктатетраен свободным от каких-либо примесей (что проверялось по точке кипения в вакууме и n_D^{20} и n_D^{25}).

Выделенный в процессе ректификации чистый циклооктатетраен, с целью предохранения от окисления, запаивался под вакуумом, либо в токе N_2 в ампулах по 50—100 мл и хранился в темноте при 20°. Из полученных продуктов реакции более тщательному исследованию подвергался циклооктатетраен и частичному исследованию—купрен. Данные исследования остальных продуктов реакции в настоящей работе не приводятся.

Влияние природы растворителя на скорость полимеризации C_2H_2 и выход циклооктатетраена. Для выяснения влияния на скорость полимеризации C_2H_2 под давлением и на выход циклооктатетраена природы



Фиг. 1. Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 от природы растворителя: 1 — диоксан; 2 — тетрагидрофуран; 3 — бензол, 4 — тетралин

растворителя в качестве последнего были изучены: тетрагидрофуран, диоксан, бензол, тетралин, ацетон. Все опыты с применением в качестве растворителя перечисленных соединений проводились при соблюдении следующих постоянных условий: 1) температура реакции 85± 2°; 2) давление C_2H_2 28—12 атм; 3) количество катализатора 0,6 г, считая на катион; 4) количество растворителя 100 г; 5) длительность реакции 20 час.; 6) содержание свободного O_2 в автоклаве по ГОСТ'у в C_2H_2 (0,3%). Скорость полимеризации характеризовалась числом граммов ацетилена, полимеризующегося за 1 час, причем бралась средняя цифра за весь период реакции — 20 час. (На отдельных кривых фиг. 1 показана скорость реакции в различные периоды процесса.) Результаты проведенных опытов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от природы растворителя при применении в качестве катализатора ацетилацетоната никеля

Число опытов	Растворитель	Количество г C_2H_2 в час.	Выход в %		
			C_8H_8	купрена	остальных продуктов*
3	Диоксан	4,0	72	10	18
2	Тетрагидрофуран	3,0	45	32	23
2	Бензол	1,0	30	30	40
2	Тетралин	0,6	25	25	50

* Под остальными продуктами реакции имеются в виду легко кипящие продукты первой фракции, кубовый остаток и потери.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от природы растворителя при применении в качестве катализатора цианистого никеля

Число опытов	Растворитель	Количество г C_2H_2 в час.	Выход в %		
			C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Диоксан	3,0	68	14	18
3	Тетрагидрофуран	2,0	45	30	25
2	Бензол	0,8	32	30	38
2	Тетралин	0,5	20	25	55

Таблица 3

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от природы катализатора при применении в качестве растворителя диоксана

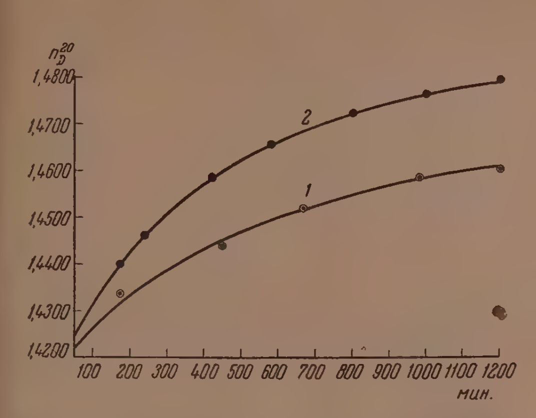
Число опытов	Катализатор	Количество в г	Количество г C_2H_2 в час.	Выход в %		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
3	Ацетилацетонат никеля	3,2	4,0	72	10	18
2	Цианистый никель	1,5	3,0	68	14	18
2	Ацетилацетонат алюминия	1,0	0	0	0	0
2	Хлористый кобальт	1,7	0	0	0	0

Таблица 4

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от природы катализатора при применении в качестве растворителя тетрагидрофурана

Число опытов	Катализатор	Количество в г	Количество г C_2H_2 в час	Выход в %		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Ацетилацетонат никеля	3,2	3,0	45	32	23
3	Цианистый никель	1,5	2,0	45	30	25
2	Ацетилацетонат алюминия	1,0	0	0	0	0
2	Хлористый кобальт	1,7	0	0	0	0

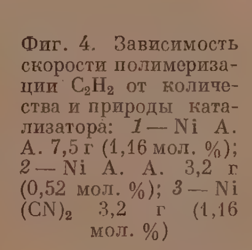
Влияние природы катализатора на скорость реакции и выход циклооктатетраена. Для выяснения влияния на скорость реакции и выход циклооктатетраена природы катализатора в качестве последнего были

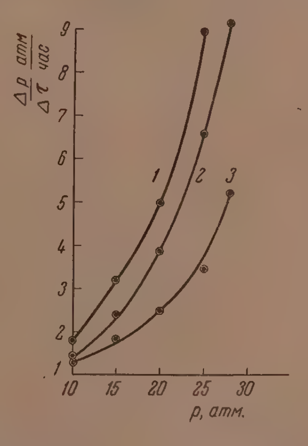


Фиг. 2. Зависимость скорости полимеризации от природы катализатора (растворитель диоксан): 1 — цианистый никель; 2 — ацетилацетонат никеля

Фиг. 3. Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 от природы катализатора (растворитель тетрагидрофуран): 1 — цианистый никель; 2 — ацетилацетонат никеля

использованы: цианистый никель, хлористый кобальт, ацетилацетонат алюминия и ацетилацетонат никеля. Все опыты с применением указанных


Фиг. 4. Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 от количества и природы катализатора: 1 — Ni A. A. 7,5 г (1,16 мол. %); 2 — Ni A. A. 3,2 г (0,52 мол. %); 3 — Ni $(CN)_2$ 3,2 г (1,16 мол. %)



катализаторов проводились при соблюдении тех же постоянных условий, как и в предыдущих опытах. Результаты проведенных опытов представлены в табл. 3, 4 и на фиг. 2 и 3.

Влияние количества катализатора на скорость полимеризации C_2H_2 и на выход циклооктатетраена. Для выяснения влияния количества катализатора на скорость полимеризации C_2H_2 и на выход циклооктатетраена были проведены в указанных условиях (но при 250 г растворителя) опыты со следующим количеством добавок: ацетилацетонат никеля 15; 7,5 и 3,2 г; цианистый никель 10 и 3,2 г. Результаты проведенных опытов представлены в табл. 5 и на фиг. 4.

Влияние разбавителя на скорость полимеризации C_2H_2 и на выход циклооктатетраена. Для выяснения влияния газового инертного разбавителя

Таблица 5

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от количества катализатора при применении в качестве растворителя диоксана

Число опытов	Катализатор	Количество в г	Количество г C_2H_2 в час.	Выход в%		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Ацетилацетонат никеля . .	15	12,6	38	27	35
2	» » . .	7,5	10,5	58	17	25
6	» » . .	3,2	9,5	70	10	20
2	Цианистый никель	10	9	45	35	20
5	» »	3,2	8,2	70	12	18

Таблица 6

Зависимость скорости реакции полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от разбавителя при применении в качестве катализатора цианистого никеля

Число опытов	Разбавитель	Количество в %	Количество г C_2H_2 в час	Выход в %		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Азот	0	8,80	45	30	25
2	»	10	6,0	43	28	29
3	»	30	3	45	27	30
2	»	50	2	45	32	23

Таблица 7

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от природы водоотнимающих средств при применении в качестве катализатора цианистого никеля

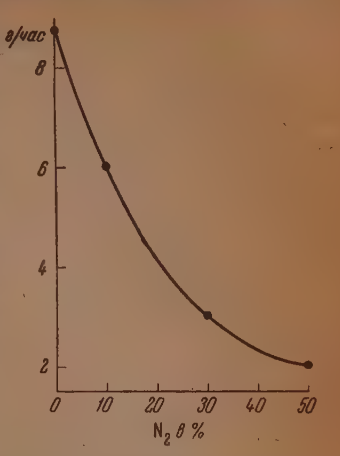
Число опытов	Растворитель	Водоотнимающие средства	Количество г C_2H_2 в час	Выход в %		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Диоксан	Окись этилена .	3,9	45	30	25
2	»	Карбид кальция .	4,5	40	30	30
4	Тетрагидрофуран	Окись этилена .	2,9	45	32	23
3	»	Карбид кальция .	3,4	40	30	30
2	Бензол	Окись этилена .	1,2	30	35	35
2	»	Карбид кальция .	1,5	25	40	35
2	Тетралин	Окись этилена .	0,8	20	35	50
2	»	Карбид кальция .	0,9	18	35	47

Таблица 8

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена в зависимости от наличия водоотнимающего средства

Число опытов	Растворитель	Водоотнимающие средства	Количество г C_2H_2 в час	Выход в %		
				C_8H_8	купрена	остальных продуктов
2	Диоксан	Окись этилена .	3,9	45	30	25
2	»	Нет	3,0	70	20	20
4	Тетрагидрофуран	Окись этилена .	2,9	45	30	25
3	»	Нет	2,0	45	32	23
2	Бензол	Окись этилена .	1,2	30	35	35
2	»	Нет	0,8	30	30	40
2	Тетралин	Окись этилена .	0,8	20	35	30
2	»	Нет	0,5	20	25	55

на скорость реакции полимеризации под давлением и выход циклооктатетраена был использован азот с 2%-ным содержанием кислорода (определение по Орса). Все опыты проводились при соблюдении следующих постоянных условий: температура 85 ± 2°; давление C_2H_2 28—12 атм; количество растворителя (тетрагидрофурана) 250 г; количество окиси этилена 16 г; общая продолжительность реакции 20 час; количество катализатора 0,6 г (на катион). Результаты проведенных опытов представлены в табл. 6 и на фиг. 5.



Фиг. 5. Влияние разбавителя на скорость полимеризации C_2H_2

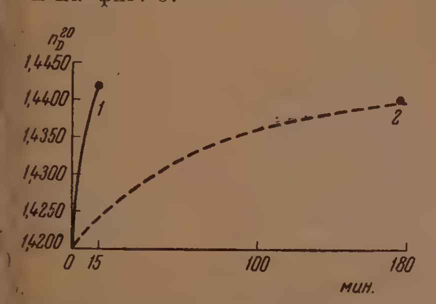
Влияние природы водоотнимающих средств на скорость полимеризации C_2H_2 и выход циклооктатетраена. Были изучены следующие соединения: окись этилена, карбид кальция, силикагель, фталевый ангидрид. Водоотнимающие средства вводились в количестве 6%, считая на растворитель. Растворитель брался в количестве 100 г. Остальные условия проведения реакции такие же, как и в предыдущих опытах. Результаты приведены в табл. 7 и 8.

Силигкагель и фталевый ангидрид заметного влияния на течение процесса не оказали.

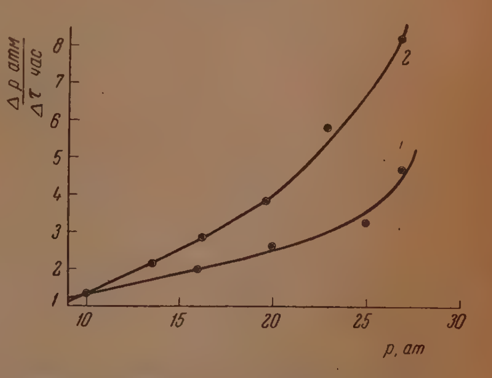
Влияние воды и других примесей на скорость полимеризации C_2H_2 и выход циклооктатетраена. Для выяснения качественного влияния воды и других примесей на скорость полимеризации C_2H_2 все опыты проводились при соблюдении принятых постоянных условий при введении 250 г растворителя.

Результаты приведенных опытов представлены в табл. 9.

Влияние температуры реакции на скорость полимеризации C_2H_2 и на выход циклооктатетраена. Для выяснения влияния температурного режима на выход циклооктатетраена все опыты проводились с тетрагидрофураном (250 г) при введении окиси этилена (6%). Результаты опытов представлены в табл. 10 и на фиг. 6.



Фиг. 6. Влияние плохого отвода тепла на скорость полимеризации C_2H_2: *1* — плохой отвод тепла (за 15 мин. температура поднимается от 85 до 150°); *2* — нормальный отвод тепла (температура 85° не изменяется)



Фиг. 7. Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 от величины давления при 85°: *1* — цианистый никель; *2* — ацетилацетонат никеля

Влияние давления на скорость полимеризации C_2H_2. Для выяснения влияния величины давления на скорость полимеризации C_2H_2 все опыты проводились при применении в качестве растворителя диоксана (250 г)

Таблица 9

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от наличия примесей

Число опытов	Вода или другие примеси	Растворитель	Катализатор	Количество г C_2H_2 в час.	Выход C_8H_8 в %
2	Вода	Тетрагидрофуран	Цианистый никель	0	0
2	Необезвожен. растворитель	Диоксан	Цианистый никель	6,7	55
2	Неперегнанный растворитель	»	Цианистый никель	5,7	50
2	Воздушно-сухой катализатор	»	Ацетилацетонат никеля	2,7	45

Таблица 10

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 и выхода циклооктатетраена от температурного режима при применении в качестве катализатора цианистого никеля

Число опытов	Температура в °C	Количество г C_2H_2 в час.	Выход в %		
			C_8H_8	купрена	остальных продуктов
3	95—116	13	35	40	25
3	90—95	10	40	35	25
4	85	8,8	43	30	27
3	75	5	45	32	23
2	65	3	48	25	27

Таблица 11

Зависимость скорости полимеризации C_2H_2 от величины давления

Ацетилацетонат никеля			Цианистый никель		
число опытов	давление в атм	$\Delta P/\Delta t$ при 85°	число опытов	давление в атм	$\Delta P/\Delta t$ при 85°
5	27	8,10	4	27	4,60
3	23	5,77	3	23	3,0
4	19,7	3,80	4	19,7	2,45
4	16,3	2,15	3	16,3	2,0
3	13,6	2,15	3	13,6	1,40
3	10	1,40	3	10,0	1,30

и при стандартных прочих условиях. Результаты проведенных опытов приведены в табл. 11 и на фиг. 7.

Результаты анализа продуктов реакции. Анализ продуктов во всех приведенных опытах дал полную сходимость результатов и показал следующие свойства продуктов, например для циклооктатетраена:

Наши данные	Данные Реппе
Т. кип. 60° (46,5 мм); n_D^{20} 1,5342;	Т. кип. 60° (46,79 мм); n_D^{20} 1,5290;
Т. пл. 6,5°; мол. вес 103,4;	Т. пл. 7°; мол. вес 103,5;
d_4^{20} 0,9200	d_4^{20} 0,9206

Данные анализа циклооктатетраена

Найдено %: C 92,25; H 7,98
Вычислено %: C 92,30; H 7,70

Данные анализа купрена

Найдено %: C 62,51; H 6,63; зольность 28,41

Как на холоду, так и при длительной экстракции с нагреванием купрен не переходил в раствор ни в одном из обычных органических растворителей, так же как и в случае использования разбавленных и концентрированных неорганических кислот.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже было указано, задачей настоящей работы явилось изучение синтеза циклооктатетраена путем каталитической полимеризации ацетилена под давлением с целью характеристики влияния на ход реакции и выход циклооктатетраена основных физико-химических факторов. Так как ни в одном из имеющихся в литературе источников не приводится характеристики основного применяющегося сырья — ацетилена — и нет указаний на проведение очистки ацетилена под давлением, то было изучено применение технического ацетилена, оказавшегося пригодным для данной реакции. Попытки, предпринятые нами в целях воспроизведения синтеза циклооктатетраена по описанной Реппе методике, не дали положительных результатов. Тем самым была поставлена под сомнение целесообразность использования в работе многих из приводимых в литературе исходных данных в качестве отправных пунктов исследования.

При изучении влияния различных растворителей на течение реакции были применены диоксан, тетрагидрофуран, бензол, тетралин, ацетон. Опробование в качестве растворителя тетрагидрофурана диктовалось необходимостью проверки литературных данных, согласно которым тетрагидрофуран является лучшим растворителем для данного процесса. Бензол применялся как представитель ароматических углеводородов. В ходе исследования были подтверждены литературные данные о том, что тетрагидрофуран является лучшим растворителем,чем бензол, ацетон или тетралин, однако указания о том, что он вообще лучший растворитель, были опровергнуты, поскольку лучшие результаты синтеза как в отношении скорости реакции, так и выхода циклооктатетраена были достигнуты при применении (впервые в данной реакции) в качестве растворителя диоксана, что отчетливо видно из фиг. 1.

Таким образом,усиление эффекта функциональных групп циклического простого эфира привело к интенсификации процесса. Усиление углеводородного характера растворителя путем замены бензола на тетралин привело к понижению активности течения процесса. Применение катализатора, растворимого в жидкой фазе (в случае гомогенного катализа), вызывает заметную интенсификацию процесса. Таким образом, ацетилацетонат никеля обуславливает бо́льшую скорость процесса, практически не снижая общего выхода продукта. Следует отметить, что в литературных данных во всех случаях рекомендуется применение цианистого никеля,при этом, очевидно, не учитываются вышеизложенные обстоятельства. Кроме указанных никелевых катализаторов, нами были опробованы и некоторые другие соединения. Для выяснения возможности применения в качестве катализатора элементов, стоящих в одной группе периодической системы с никелем, т. е имеющих аналогичную электронную конфигурацию, был применен $CoCl_2$. Однако в этом случае в результате реакции не было обнаружено даже следов циклооктатетраена и вообще каких-либо признаков течения процесса превращения ацетилена.

Опробование в качестве катализатора другого соединения — ацетилацетоната алюминия — было проведено с целью проверки влияния анион-

ного остатка катализатора на ход реакции. Однако в ацетилацетонате никеля, являющимся из изученных катализаторов лучшим, замена никеля на алюминий, при сохранении того же аниона, полностью уничтожает каталитическое действие. Это, как нам кажется, указывает на то, что какой-либо самостоятельной каталитической роли анион в данной реакции не играет. Усиление активности катализатора, в случае замены цианистого никеля на ацетилацетонат никеля, объясняется, повидимому, изменением характера катализа (гомогенный — во втором случае, вместо гетерогенного — в первом). Таким образом, создание условий гомогенного катализа является предпочтительным и позволяет значительно уменьшить продолжительность реакции. Что же касается количества катализатора, то его влияние проявляется следующим образом: как в случае гетерогенного катализа (цианистый никель), так и в случае гомогенного катализа (ацетилацетонат никеля) увеличение количества катализатора (при сохранении того же количества растворителя) вызывает увеличение скорости реакции, но одновременно снижает выход циклооктатетраена. Характерным является то, что в случае применения ацетилацетоната никеля увеличение количества катализатора вызывает уменьшение выхода циклооктатетраена за счет увеличения выходов как купрена, так и остальных продуктов; в случае же применения цианистого никеля падение выхода циклооктатетраена связано, в основном, с увеличением купренизации. Сопоставление результатов отдельных опытов дает возможность рекомендовать оптимальные соотношения растворителя и катализатора, обеспечивающие достаточно большой выход при хорошей скорости реакции. Добавка азота сильно снижает скорость реакции. Многочисленные опыты, проведенные нами, показали, что процесс совершенно безопасен и при применении неразбавленного ацетилена, если строго соблюдать примененную нами технику безопасности.

Новые данные, полученные нами, в частности, при работе без применения разбавителя, наглядно продемонстрировали тот факт, что использование всех элементов синтеза, применявшихся другими исследователями, вовсе не является обязательным. Эти данные показали даже обратное: отдельные элементы синтеза, описываемые в литературе, оказывают отрицательное влияние на течение процесса. Еще более ярко этот факт проявился при критической оценке и проверке необходимости применения таких, по утверждению Реппе, совершенно необходимых компонентов реакции, как окись этилена или карбид кальция. Наоборот, проведение синтеза без применения вышеуказанных соединений дает возможность получить более высокие выходы циклооктатетраена при сравнительно небольшом уменьшении скорости реакции. Таким образом, как окись этилена, так и карбид кальция не являются необходимыми компонентами реакции и их взаимозаменяемость является возможным результатом большей или меньшей инертности их по отношению к реакции. В свете этих данных не выдерживает критики утверждение Реппе о том, что окись этилена играет существенную роль в механизме образования циклооктатетраена.

При полимеризации ацетилена в циклооктатетраен под давлением чистота и сухость исходных материалов играет бсльшую роль. Присутствие воды полностью ингибирует реакцию. Применение невысушенных исходных материалов замедляет реакцию и приводит также к уменьшению выхода. Аналогично действуют примеси, находившиеся в катализаторе, в случае, когда он не подвергался тщательной очистке.

Большая экзотермичность процесса обязывает самым строгим образом обеспечивать соблюдение правильного температурного режима и условий нормального отвода тепла. Повышение температуры до 85°, не оказывая заметного влияния на выход, приводит к существенному увеличению скорости реакции. Заметное падение выхода циклооктатетраена наблюдается лишь при температуре выше указанной. Таким образом, оптимальной температурой, обеспечивающей достаточно высокую скорость реакции при

сохранении максимального выхода циклооктатетраена, является температура ~85°. Аналогичное повышению температуры оказывает влияние на скорость реакции повышение начального давления. Так, увеличение давления втрое увеличивает скорость реакции гомогенного катализа примерно в 3,5 раза. Однако увеличение скорости, в данном случае, не вызывает уменьшения выхода. Таким образом, целесообразно проводить процесс при постоянном давлении порядка 25—28 атм, обеспечивая постоянную подачу ацетилена в реакционный сосуд. Получение в реакции полимеризации ацетилена какого-либо соединения в качестве основного продукта, с представляющим практическое значение выходом, связано с таким подбором условий проведения процесса и сочетания компонентов реакции, при котором нужное направление реакции становится превалирующим, а остальные, в конечном итоге — всегда сосуществующие направления, максимально затормаживаются. Протекание побочных реакций приводило к получению в продуктах реакции в наших опытах в том или ином количестве следующих соединений: циклооктатетраена, купрена, бензола, стирола, желтого продукта неизвестного строения с т. кип. 96° (5 мм), синего продукта неизвестного строения с т. кип. 135° (5 мм) и некоторых других более летучих или более высокомолекулярных продуктов. По литературным данным этот же процесс, но в несколько иных условиях, привел к образованию высших циклополиолефинов.

Указанное многообразие направлений процесса является причиной влияния большого числа различных факторов. Основными конкурирующими направлениями реакции являются, однако, два — образование циклооктатетраена и образование купрена, которые и изучались в нашей работе. В случае получения возможности регулирования процесса в этих двух направлениях практическое решение задачи можно считать найденным, ибо количество всех остальных продуктов реакции является относительно небольшим. Но и овладение только этими двумя направлениями реакции является достаточно сложным и, несмотря на то что в результате проведенного исследования практически возможно направлять процесс в нужную сторону, с теоретической точки зрения проблема продолжает оставаться неясной. Наибольшие трудности теоретического исследования закономерностей процесса имеют место при рассмотрении механизма реакции.

Наши экспериментальные данные опровергают механизм, предложенный Реппе, который предположил образование активного катализатора — ацетиленида никеля, исходя из наличия в сфере реакции окиси этилена, поскольку было показано, что реакция идет и в отсутствие последней. Другой сколько-нибудь более приемлемой схемы механизма реакции в настоящее время также не имеется.

ВЫВОДЫ

1. Реакция полимеризации ацетилена под давлением в присутствии катализаторов протекает с образованием различных соединений. Направление реакции в ту или другую сторону, а следовательно, и увеличение выхода циклооктатетраена, зависит от условий реакции (природа растворителя, катализатор, температура, давление, наличие добавок и др.).

2. Способ катализа играет большую роль для течения процесса, в особенности в отношении скорости реакции. Осуществленный нами гомогенный катализ обладает существенными преимуществами по сравнению с гетерогенным (примененным Реппе).

3. Безопасное течение реакции можно обеспечить, не прибегая к специальным разбавителям ацетилена (N_2), используя в качестве таковых пары жидкости, в которой проводится реакция, при точном соблюдении режима реакции.

4. Технический ацетилен может быть применен как для практического

получения циклооктатетраена, так и для исследования основных закономерностей процесса.

5. В ряду исследованных растворителей лучшие результаты показывает впервые примененный нами для данной реакции диоксан, который имеет определенные преимущества по сравнению с лучшим из описанных в литературе — тетрагидрофураном (в частности, в отношении скорости реакции).

6. Ацетилацетонат никеля, действующий гомогенно в среде диоксана, является более активным катализатором, чем цианистый никель. Активность катализатора (при гетерогенном процессе) уменьшается за счет купренизации и выделения сажистого углерода.

Процесс купренизации интенсифицируется с увеличением количества катализатора и в присутствии окиси этилена и карбида кальция, а также при повышении температуры до 90—100°. Плохой отвод тепла при сильной экзотермичности процесса приводит к резкому подъему температуры и почти полному превращению ацетилена в купрен. Оптимальная температура реакции лежит в пределах 82—87°.

7. Реакция полимеризации ацетилена в циклооктатетраен идет в отсутствие окиси этилена и карбида кальция. Введение этих добавок не только не необходимо, но даже ухудшает процесс (некоторое снижение выхода циклооктатетраена).

8. Ингибиторами реакции являются следы воды, так же как и примеси (неустановленного химического строения), содержащиеся в катализаторе.

9. С увеличением давления в реакционном объеме увеличивается выход циклооктатетраена.

10. Достигнут выход >70 % циклооктатетраена при хорошей сходимости результатов отдельных опытов и большой скорости реакции.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
6.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Wilstätter, E. Waser, Ber. 44, 3423 (1911); 44, 3442 (1911); 48, 5518 (1915).
2. R. Wilstätter, M. Heidelberger, Ber. 46, 517 (1913).
3. W. Reppe, BIOS, 137; 352; Cyclopolyolefines, PB Report 46966.
4. W. Reppe, Report on Cyclopolyolefines, PB 46996-5, Appendix.
5. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Topel, Ann. 560, 1—2 (29), 94, 37 (1948).
6. W. Reppe, O. Schlichting, Meister H., Ann. 560, 93 (1948).
7. W. Reppe, Experientia 5 (3), 93 (1949).
8. W. E. Hauford, D. L. Fuller, Ind. Eng. Chem. 40, 1171 (1948).
9. W. Reppe, Chem. Ing. Techn. 22, 13/14, 273 (1950).
10. W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Berlin, 1949.
11. W. Reppe, Acetylene Chemistry, PB Report 18852—5, стр. 131 (1949).
12. K. Kammermayer, FIAT, 967 May 30 (1947).
13. W. Reppe, Chemie und Technick der Acetylen — Druck Reaktionen, 1951.
14. O. Schlichting, Öster. Chem. Z. 50, 11, 226—229 (1949).
15. А. Д. Петров, Синтезы и изомерные превращения алифатических углеводородов, 1947, стр. 271.
16. E. K. Raymond, D. Fothmer, Encyclopedia of Chemical Technology, A101, 1950.
17. RLK. Ind. Eng. Chem., 5A. Dec. (1947).
18. K. Kammermayer, P. B. Report 62593.
19. A. C. Cope, L. L. Estes, J. Am. Chem. Soc. 72, 1128 (1950).
20. L. E. Craig, Chem. Rev. 49, 103 (1951).
21. A. C. Cope, C. G. Owerberger, J. Am. Chem. Soc. 70, 1433 (1948).
22. A. C. Cope, W. J. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 72, 2305 (1950).
23. D. E. Bergman, The Chemistry of Acetylene and related Compounds, 1948.
24. Clyde McKinley, Ind. Eng. Chem. 44, 5, 995 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

Д. Н. АНДРЕЕВ и Г. И. ЗАВОРОТНОВА

СЛОЖНЫЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ УКСУСНОЙ И ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТ

Сложные кремнеорганические эфиры общей формулы $R_3SiOOCR'$ изучены очень слабо. Описано только четыре эфира уксусной кислоты, содержащие в качестве радикалов R метильные [1, 2, 3], этильные [4], н. пропильные [5] или фенильные [6, 7] радикалы и по одному сложному эфиру масляной, изовалериановой и энантовой кислот, в которых R являлся этильным радикалом [8]. Сложные кремнеорганические эфиры общей формулы $R_2R''SiOOCR'$ до сих пор в литературе не описаны. В настоящей работе приводятся свойства четырех впервые синтезированных эфиров уксусной и изомасляной кислот, типа $R_2R''SiOOCR'$ и $R_3SiOOCR'$.

Все эфиры получались взаимодействием безводной натриевой соли уксусной или изомасляной кислоты с R_3SiCl или $R_2R''SiCl$ при нагревании в течение 10—15 час. в среде сухого петролейного эфира при 60—85° и энергичном перемешивании. После отделения осадка NaCl и избытка соли кислоты эфир выделялся в чистом виде повторными фракционировками в вакууме в токе сухого воздуха. Все полученные сложные эфиры представляют собой прозрачные, бесцветные, легко гидролизуемые водой жидкости со слабым запахом. Исходные R_3SiCl и $R_2R''SiCl$ получались действием RMgBr на $SiCl_4$ или метилхлорсиланы. $(C_4H_9)_3SiCl$ получался действием n-C_4H_9MgBr на $SiCl_4$ и выделялся в чистом виде разложением бутилсилоксанов свежевозогнанным $AlCl_3$ [9]. $CH_3(C_4H_9)_2SiCl$ получался аналогичным путем; действием n-C_4H_9MgBr на CH_3SiCl_3. В качестве промежуточного продукта был получен симметричный диметилтетра-н. бутилдисилоксан.

Кремний определялся минерализацией навески вещества смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4, хлор—прямым титрованием 0,1 N NaOH в присутствии фенолфталеина, эфирное число — омылением раствором KOH в диэтиленгликоле [10], а молекулярная рефракция вычислялась по Уоррику [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилди-н.бутилсилилацетат $CH_3(C_4H_9)_2SiOOCCH_3$ получен, исходя из 45 г (0,23 мол.) $CH_3(C_4H_9)_2SiCl$ и 30 г (0,37 мол.) CH_3COONa. Выход ~70%; т. кип 83° (8 мм); n_D^{20} 1,4284; d_4^{20} 0,8568; найдено M 206; вычислено M 216,3; найдено MR 65,0; вычислено MR 63,45; найдено эфирное число 261, 267; вычислено 259,2

Найдено %: Si 12,52: 13,2
$C_{11}H_{24}O_2Si$. Вычислено %: Si 12,96

Метилди-н.бутилсилилизобутират $CH_3(C_4H_9)_2SiOOCCH(CH_3)_2$ получен, исходя из 30,5 г (0,2 мол.) $CH_3(C_4H_9)_2SiCl$ и 33,2 г (0,3 мол.) $(CH_3)_2CHCOONa$. Выход ~60%; т. кип. 105—107° (5 мм); 134—140° (20 мм); n_D^{20} 1,4238; d_4^{20} 0,8620; найден молекулярный вес 249; вычислен

244,4; найдено *MR* 72,32; вычислено *MR* 72,71; найдено эфирное число 218; вычислено 229,5

Найдено %: Si 10,77
$C_{13}H_{28}O_2Si$. Вычислено %: Si 11,47

Три-н. бутилсилилизобутират $(C_4H_9)_3SiOOCCH(CH_3)_2$ получен, исходя из 25 г (0,1 мол.) $(C_4H_9)_3SiCl$ и 25 г (0,22 мол.) $(CH_3)_2CHCOONa$. Выход 61%; т. кип. 145—146° (13мм); 160° (20 мм), n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 0,8663; найден молекулярный вес 280,8; 291; вычислен 286,5; найдено *MR* 86,21; вычислено *MR* 86,60; найдено эфирное число 199,3; 205,8; вычислено 202,9

Найдено %: Si 9,38; 9,55
$C_{16}H_{34}O_2Si$. Вычислено %: Si 9,79

Диметилфенилсилилизобутират $(CH_3)_2C_6H_5SiOOCCH(CH_3)_2$ получен, исходя из 20 г (0,11 мол.) $(CH_3)_2C_6H_5SiCl$ и 25 г (0,22 мол.) $(CH_3)_2CHCO \cdot ONa$. Выход чистого эфира 10%; т. кип. 114—116° (6 мм); n_D^{20} 1,4909; d_4^{20} 0,9844; найден молекулярный вес 215; 218; вычислен 222,3; найдено *MR* 65,4; вычислено *MR* 64,75; найдено эфирное число 249; вычислено 252,3.

Найдено %: Si 12,1; 12,28
$C_{12}H_{18}O_2Si$. Вычислено %: Si 12,62

Метилди-н.бутилхлорсилан $CH_3(C_4H_9)_2SiCl$ получен, исходя из n-C_4H_9MgBr и CH_3SiCl_3, взятых в соотношении 2 : 1; т. кип. 193—198°; n_D^{20} 1,4325; d_4^{20} 0,8656; найдено *MR* 57,73; вычислено *MR* 58,0

Найдено %: Cl 18,3
$C_9H_{21}SiCl$. Вычислено %: Cl 18,45

Симметричный диметилтетра-н.бутилдисилоксан $[CH_3(C_4H_9)_2Si]_2O$ выделен из продуктов гидролиза и дегидратации метилди-н.бутилхлорсилана (V). Температура кипения 150—152° (5 мм); n_D^{20} 1,4336; d_4^{20} 0,8281; найден молекулярный вес 345; 347; вычислено 330,6; найдено *MR* 103,7; вычислено *MR* 104,48.

Найдено %: Si 16,98; 17,1
$C_{18}H_{42}OSi$. Вычислено %: Si 16,95

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием Na-солей уксусной и изомасляной кислот с алкилхлорсиланами синтезировано 4 новых сложных кремнеорганических эфира: метилди-н.бутилсилилацетат, метилди-н.бутилсилилизобутират, три-н.бутилсилилизобутират и диметилфенилсилилизобутират.

2. В качестве промежуточных соединений получены неописанные ранее: метилди-н.бутилхлорсилан и симметричный диметилтетра-н.бутилдисилоксан.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
2. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 138 (1946).
3. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. Am. Chem. Soc. 69, 210 (1947).
4. A. Ladenburg, Ber. 5, 319 (1872).
5. C. Pape, Ber. 14, 1872 (1881).
6. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc. 79, 449 (1901).
7. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус, ДАН 87, № 2, 233 (1952).
8. Д. Н. Андреев, Л. Л. Щуковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 135.
9. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Н. А. Дмитриева, ДАН 84, № 5, 959 (1952).
10. Л. Н. Петрова, О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, 1941, Пищепромиздат, 65.
11. E. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

П. А. БАЖУЛИН, А. В. КОПЕРИНА, А. Л. ЛИБЕРМАН, В. А. ОВОДОВА
и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 7. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ НАФТЕНОВ

Настоящее исследование относится к серии работ по изучению спектров рассеяния индивидуальных углеводородов, систематически ведущихся в лабораториях Физического института и Института органической химии Академии наук СССР с 1939 г. [1—6].

Исследованные до настоящего времени углеводороды относятся главным образом к числу кипящих в пределах от 28 до 130°, и знание их спектров рассеяния уже может служить основой для анализа индивидуального состава важнейших фракций бензинов прямой гонки. Однако и для указанного интервала температур список исследованных углеводородов, представляющих интерес с точки зрения анализа бензинов, еще неполон: до сих пор нами были исследованы все жидкие парафиновые углеводороды с числом атомов углерода от 5 до 8 и часть нонанов, а из нафтенов изучены лишь наиболее часто встречающиеся в нефтях. В настоящей работе мы приводим данные, относящиеся еще к восьми нафтенам, принадлежащим к числу трудно синтезируемых, с температурами кипения, лежащими в пределах 108—142°.

В ранее опубликованных сообщениях [1—5] были помещены в качестве предварительных данных спектры ряда углеводородов, полученных по той или иной причине в недостаточно чистом виде. В дальнейшем значительная часть этих углеводородов была синтезирована вновь и очищена более тщательно. Начиная с настоящего сообщения, мы будем приводить сведения о том, какие изменения надлежит внести в ранее опубликованные данные. Так, в настоящем сообщении приводится спектр заново синтезированного и весьма чистого транс-1,4-диметилциклогексана, взамен ранее полученного препарата этого углеводорода, содержавшего заметное количество цис-формы, а также спектры заново синтезированных н.октана и 2,5-диметилгексана.

Аппаратура и методика исследования описаны в предыдущих сообщениях [1, 2, 3]. Интенсивности спектральных линий в максимуме определялись методом фотографической фотометрии. Поскольку все результаты получены в одних и тех же условиях, эти данные могут быть сопоставлены с ранее опубликованными результатами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Ниже приводятся результаты исследований по частотам и интенсивностям восьми нафтенов с т. кип. 108—142°. Для каждого углеводорода приведены вкратце способ приготовления и основные физические свойства (температура кипения, показатель преломления, плотность, молекулярная рефракция, найденная и вычисленная); все константы сопоставлены с кон-

стантами весьма чистых препаратов соответствующих углеводородов [7] (даны в квадратных скобках), кроме 1,2-диметил-4-этилциклопентанов, полученных впервые. Для характеристики комбинационных линий введены следующие условные обозначения: ш — широкая; дв — двойная; р — резкая; фон—линия, расположенная на фоне значительной интенсивности; (?) — не исключена возможность, что данная линия является повторением известной, но от другой возбуждающей.

Цис, транс, цис-1, 2, 4-триметилциклопентан получен из 2,4-диметилциклопентен-2-она-1, синтезированного по методу Назарова [8]. Кетон гидрировался в присутствии скелетного никеля до 2,4-диметилциклопентанола-1; последний окислялся в 2,4-диметилциклопентанон-1, который с иодистым метилмагнием превращался в третичный спирт; из него путем дегидратации, последующего гидрирования непредельного углеводорода и разгонки продуктов гидрирования на колонке в 60 теоретических тарелок выделен цис, транс, цис-1, 2, 4-триметилциклопентан и описанный ниже цис, цис, транс-1, 2, 4-триметилциклопентан: т. кип. 109,2° (760 мм); n_D^{20} 1,4101; d_4^{20} 0,7463; найдено *MR* 37, 23; вычислено для C_8H_{16} *MR* 36, 94. [Т. кип. 109,28° (760 мм); n_D^{20} 1,41057; d_4^{20} 0,74727.]

$\Delta\nu$: 257 (7), 275 (3,ш), 331 (0), 405 (5), 422 (5,ш), 490 (15,ш), 529(7), 585 (1,ш), 769 (44), 811 (8), 824 (8), 836 (2,ш), 938 (8), 966 (2), 999 (1), 1027 (3), 1052 (5), 1079 (4), 1093 (2,ш), 1148 (13,дв), 1225 (0), 1253 (0), 1280 (1), 1308 (6), 1341 (7), 1359 (3), 1459 (48), 2665 (0), 2725 (10), 2848 (90), 2868 (180), 2904 (30,фон), 2925 (130), 2955 (160).

Цис, цис, транс-1, 2, 4-триметилциклопентан получен совместно с предыдущим углеводородом; выделен разгонкой. Т. кип. 116,8° (760 мм); n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 0,7632; найдено *MR* 37,06, вычислено для C_8H_{16} *MR* 36,94. [Т. кип. 116,73° (760 мм); n_D^{20} 1,41854; d_4^{20} 0,76345.]

$\Delta\nu$: 241 (0), 289 (3,ш), 370 (3), 418 (0), 436 (2,ш), 498 (14), 520 (9), 748 (17,ш), 761 (20), 812 (0), 854 (6), 895 (0), 938 (8), 975 (2), 1023 (3), 1037 (2,ш), 1066 (2), 1091 (2), 1148 (5), 1172 (6), 1228 (0), 1313 (8), 1347 (5), 1379 (0), 1459 (44,ш), 2729 (5), 2851 (60), 2873 (160), 2904 (100), 2935 (150), 2961 (120).

Цис, цис, транс-1, 4-диметил-2-этилциклопентан*. По-предыдущему получен 2,4-диметилциклопентанон-1, из которого действием бромистого этилмагния получен третичный спирт и дальше, как описано выше, непредельный углеводород и затем смесь стереоизомеров 1,4-диметил-2-этилциклопентана, разогнанных затем на стереоизомеры на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок. Выделен цис, цис, транс-1,4-диметил-2-этилциклопентан с т. кип. 136,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4205; d_4^{20} 0,7637; найдено *MR* 41,84; вычислено для C_9H_{18} *MR* 41,56. [Данных о свойствах этого углеводорода в литературе не имеется.]

$\Delta\nu$: 191 (0,ш), 264 (2,ш,дв), 317 (2), 372 (0,ш), 402 (1), 420 (5), 445 (3), 483 (5), 524 (3), 560 (0), 746 (2,дв), 772 (7), 796 (5), 819 (4,ш), 841 (4,ш), 927 (0,ш), 954 (4), 972 (4), 1043 (6), 1055 (6), 1079 (1), 1095 (2,ш), 1149 (9,ш), 1198 (0), 1250 (1), 1285 (3), 1311 (3,ш), 1348 (6), 1362 (2), 1447 (30), 1462 (55), 2729 (5), 2853 (80), 2870 (160), 2902 (90), 2933 (120), 2958 (120).

---

* Возможна примесь цис, транс, транс-формы. Строение цис, цис, транс-формы показано на схеме сплошными линиями; строение цис, транс, транс-формы показано пунктиром.

Цис, транс, цис-1,4-диметил-2-этилциклопентан получен вместе с предыдущим углеводородом; выделен разгонкой. Т. кип. 143,2° (760 мм); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,7795; найдено *MR* 41,55; вычислено для C_9H_{18} *MR* 41,56. [Данных о свойствах этого углеводорода в литературе не имеется.]

Δν: 200 (0,ш), 286 (1), 325 (4), 376 (0,ш), 392 (3), 416 (3), 435 (0), 474 (3), 501 (2), 516 (4,ш), 536 (0), 745 (5), 761 (10), 792 (5), 809 (4), 855 (6), 907 (1). 922 (2), 964 (6,дв), 1025 (1), 1042 (8), 1066 (4), 1092 (3), 1150 (5), 1164 (6), 1191 (0), 1228 (1), 1260 (2), 1287 (3), 1313 (4,ш), 1361 (4,дв), 1445 (20), 1460 (55), 2729 (5), 2854 (70), 2872 (170), 2902 (50), 2935 (180), 2959 (130)

1,1,3-Триметилциклопентан получен из β-метилциклопентанона; действием на него иодистого метилмагния приготовлен третичный спирт, который затем переведен в хлорид, а последний реакцией с диметилцинком превращен в 1,1,3-триметилциклопентан. Полученный углеводород очищен пропусканием через силикагель, а затем перегнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Т. кип. 105,1° (760 мм); n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,7484; найдено *MR* 37,20; вычислено для C_8H_{16} *MR* 36,94, [Т. кип. 104,89° (760 мм); n_D^{20} 1,41115; d_4^{20} 0,74825.]

Δν: 241 (0), 290 (6), 343 (11), 409 (7), 443 (0), 531 (13), 570 (7), 746 (11), 792 (17), 808 (5), 846 (0,ш), 936 (11,дв), 962 (6), 993 (8), 1041 (1,ш), 1059 (4), 1092 (4), 1131 (2), 1176 (7), 1192 (7), 1235 (7,ш), 1311 (7), 1351 (1), 1446 (20), 1463 (33), 2718 (10), 2756 (2), 2860 (130), 2893 (80), 2924 (130), 2956 (170).

Транс-1-метил-3-этилциклопентан получен из β-метилциклопентанона; действием бромистого этилмагния он был превращен в третичный спирт, который затем дегидратирован, а непредельный углеводород гидрирован и перегнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Т. кип. 120,1° (753 мм); n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 0,7626; найдено *MR* 37,09; вычислено для C_8H_{16} *MR* 36,94. [Цис-форма, т. кип. 120,2° (760 мм); n_D^{20} 1,420; d_4^{20} 0,772. Транс-форма: т. кип. 120,8° (760 мм); n_D^{20} 1,4186; d_4^{20} 0,7619.]

Δν: 284 (2,ш), 303 (4), 394 (14), 425 (5,ш), 522 (5), 538 (3), 596 (0), 760 (2,ш), 774 (4,ш), 837 (18,ш), 912 (0), 939 (4), 982 (2), 992 (4), 1007 (2,ш), 1040 (5), 1068 (4,ш), 1099 (3,ш), 1134 (4), 1152 (4), 1176 (0,ш), 1248 (1,ш), 1284 (3), 1313 (3), 1330 (1), 1355 (3), 1448 (43), 1464 (30), 2729 (5), 2845 (90), 2869 (180), 2903 (90), 2927 (130), 2955 (150).

Цис-1,4-диметилциклогексан получен гидрированием *p*-ксилола и после пропускания через силикагель выделен из смеси стереоизомеров перегонкой на колонке эффективностью в 75 теоретических тарелок. Т. кип. 124,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4297; d_4^{20} 0,7829; найдено *MR* 36,98; вычислено для C_8H_{16} *MR* 36,94. [Т. кип. 124,321° (760 мм); n_D^{20} 1,42966; d_4^{20} 0,78285.]

Δν: 125 (4), 258 (4), 286 (1), 310 (2), 373 (12,дв), 434 (3), 472 (19,дв), 637 (18), 760 (95), 788 (17), 897 (0), 925 (3), 954 (15), 976 (8), 1001 (10), 1055 (23), 1095 (10), 1107 (10), 1160 (10), 1170 (10), 1207 (11), 1248 (6), 1263 (23), 1301 (5), 1319 (2), 1344 (13), 1375 (1,ш), 1438 (29), 1463 (34), 2668 (0,дв), 2724 (3), 2750 (3), 2852 (170), 2873 (50,фон), 2897 (160,фон), 2912 (150,фон), 2929 (200), 2959 (80,ш).

Транс-1,4-диметилциклогексан* получен вместе с предыдущим углеводородом и выделен перегонкой; имеет т. кип. 119,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4209; d_4^{20} 0,7627; найдено *MR* 37,30; вычислено для C_8H_{16} *MR* 36,94. [Т. кип. 119,351° (760 мм); n_D^{20} 1,42090; d_4^{20} 0,76255.]

Δν: 254 (0), 335 (0), 376 (50), 429 (0), 454 (32), 475 (15), 547 (0), 566 (0), 760 (150), 786 (6), 849 (0), 926 (3), 953 (11), 1005? (4), 1062 (75), 1104 (0), 1166 (20), 1186 (20), 1250 (36), 1264 (2), 1307 (12), 1348 (27), 1361 (15,ш),

* Ранее опубликованный [4] спектр транс-1,4-диметилциклогексана был получен с менее чистым препаратом этого углеводорода.

1436 (13), 1460 (60), 2676 (2,ш), 2723 (3), 2748 (1), 2845 (230), 2868 (180), 2911 (120,ш), 2926 (230), 2955 (110).

н. Октан* получен из октанола-2, перегнанного в вакууме на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок, дегидратацией над окисью алюминия и гидрированием над платинированным углем в утке. н. Октан перегнан на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок и имеет т. кип. 125,6—125,7° (760 мм); n_D^{20} 1,3975; d_4^{20} 0,7027; найдено MR 39,19; вычислено для C_8H_{18} MR 39,14. [Т. кип. 125,667 (760 мм); n_D^{20} 1,39745; d_4^{20} 0,70260.]

Δν: 282 (16), 300 (2,ш), 352 (0), 377 (0), 400 (0), 427 (0), 507 (0,ш), 707 (0), 730 (0), 766 (1), 813 (2,ш), 842 (3), 860 (6), 877 (7), 895 (8), 954 (2,ш), 969 (4), 1028 (5), 1044 (5), 1062 (8,р), 1085 (11), 1137 (7), 1165 (2), 1304 (15), 1440 (30), 1459 (30), 2637 (0), 2670 (0), 2732 (5), 2853 (100), 2878 (130,р), 2904 (100,дв, фон), 2939 (80), 2964 (45).

2,5-Диметилгексан** получен по методу Вюрца из изобутилбромида; очищен от бромидов встряхиванием с этаноламином и перегнан на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок; имеет т. кип. 109,4° (760 мм); n_D^{20} 1,3925; d_4^{20} 0,6934; найдено MR 39,27; вычислено для C_8H_{18} MR 39,14. [Т. кип. 109,106° (760 мм); n_D^{20} 1,39246; d_4^{20} 0,69355.]

Δν: 267 (11,ш), 314 (9), 433 (6,ш), 451 (8), 683 (0), 725 (0), 764 (0), 777 (10), 798 (2), 825 (5), 839 (31), 881 (1), 907 (5,ш), 941 (5), 961 (16), 1037 (3), 1048 (6), 1096? (2), 1148 (14), 1172 (14), 1232 (2,ш), 1293 (5), 1305 (6), 1338 (17), 1365 (1), 1452 (34,ш,дв), 1464 (34), 2649 (0), 2719 (5), 2759 (5), 2852 (30), 2872 (180), 2908 (100,фон), 2931 (100,фон), 2961 (140).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Специального обсуждения заслуживает вопрос о строении выделенных нами стереоизомеров 1, 2, 4-триметилциклопентана, 1, 4-диметил-2-этилциклопентана и 1-метил-3-этилциклопентана. Все три возможных изомера 1, 2, 4-триметилциклопентана были получены ранее [7]. Препараты имели следующие свойства:

Т. кип. в °С при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}
109,28	1,41057	0,74727
116,73	1,4185	0,76345
118	1,422	0,766

В соответствии с правилом Ауверса — Скита углеводороду с наиболее низкой температурой кипения было приписано строение цис, транс, цис, следующему — строение цис, цис, транс и наиболее высококипящему — строение цис, цис, цис.

В недавно опубликованной работе [9] Шиурдоглу с сотрудниками описали получение этих же трех стереоизомеров и их спектры комбинационного рассеяния, однако в отличие от цитированной выше работы они приписывают этим стереоизомерам иное пространственное расположение боковых цепей. Так, наиболее низкокипящий изомер они считают цис, цис, цис-формой, а остальные два — транс-формами. В цитированной работе указывается, что доказательство этого будет опубликовано позднее, однако до сих пор такой публикации не последовало.

---

* Ранее опубликованный [1] спектр н. октана был получен с менее чистым препаратом этого углеводорода. Изученный в настоящей работе препарат был синтезирован Т. Ф. Булановой.

** Ранее опубликованный [1] спектр 2,5-диметилгексана был получен со значительно загрязненным препаратом этого углеводорода.

Нами было получено два стереоизомера 1,2,4-триметилциклопентана, которым мы приписываем строение в соответствии с правилом Ауверса — Скита: цис, транс, цис с т. кип. 109,2° (760 мм) и цис, цис, транс с т. кип. 116,8° (760 мм). Сопоставление констант и спектров комбинационного рассеяния нашего препарата цис, цис, транс-1,2,4-триметилциклопентана со спектрами препаратов Шиурдоглу показывает, что наш препарат не содержит сколько-нибудь заметных количеств наиболее высококипящего изомера (цис, цис, цис-формы). Действительно, в спектре нашего препарата отсутствует частота 865 $см^{-1}$ с интенсивностью 2 в визуальной шкале, характерная, по данным бельгийских исследователей, для наиболее высококипящего изомера. Некоторые другие характерные для последнего изомера, но менее интенсивные, частоты также отсутствуют в спектре нашего препарата.

Следует отметить, что в спектре нашего препарата имеется интенсивная частота 761 $см^{-1}$, которая, по данным Шиурдоглу, присутствует в цис, цис, цис-форме и отсутствуют в цис, цис, транс-форме. Можно, однако, думать, что эта частота присутствует в спектре всех трех стереоизомеров и не была замечена бельгийскими исследователями в случае цис, цис, транс-формы вследствие малой разрешающей силы их спектрографа. Действительно, для последнего изомера они наблюдали широкую полосу 751 $см^{-1}$, тогда как мы обнаружили две близко расположенных частоты 748 и 761 $см^{-1}$, причем первая из них широкая.

Имевшиеся в нашем распоряжении данные о спектрах комбинационного рассеяния стереоизомеров 1,2,4-триметилциклопентана дают возможность подойти и к установлению пространственного расположения боковых цепей в выделенных нами двух стереоизомерах 1,4-диметил-2-этилциклопентана, который может существовать уже в четырех формах. Существование характеристических частот, повторяющихся в молекулах аналогичного строения, но отличающихся длиной боковых цепей, является хорошо установленным фактом [3, 4, 5, 6, 10]. Известно, что в гомологах циклопентана и бензола с одной боковой цепью, а также с двумя боковыми цепями, наблюдается ряд близких повторяющихся частот. В табл. 1 и 2 приведено в качестве примера сопоставление основных частот (в $см^{-1}$) и интенсивностей молекул аналогичного строения, но с разными боковыми цепями. Практическая ценность этого факта весьма велика; он позволяет иногда использовать такого рода характеристические частоты как некоторые групповые признаки, дающие возможность решать определенные задачи анализа и установления строения.

Таблица 1

m-Ксилол	1-Метил-3-этилбензол
539 (230)	530 (85)
726 (440)	721 (210)
1000 (540)	1002 (420)

Таблица 2

p-Ксилол	1-Метил-4-этилбензол
459 (200)	462 (20)
810 (110)	807 (140)
829 (410)	826 (140)
1205 (330)	1202 (160)

Однако, как известно, понятие характеристичности не может пониматься слишком упрощенно и наличие близких или повторяющихся частот далеко не всегда может рассматриваться как надежный групповой признак. Известным дополнительным аргументом эмпирического характера при использовании такого рода признаков является повторяемость не только частоты, но и других характеристик исследуемых линий (относительная интенсивность, поляризация, ширина линий). Наиболее же надежным критерием пригодности эмпирических групповых признаков является разви-

тие теоретических методов расчета колебаний сложных молекул, дающих возможность при помощи параметров, определяемых по спектрам ряда соединений, делать более или менее детальные заключения о характере спектров соединений более сложных. Такие методы расчета, развитые для парафинов, еще отсутствуют, к сожалению, для других типов соединений, и мы были вынуждены с осторожностью использовать чисто эмпирические закономерности. Надежность последних, конечно, тем больше, чем более обширным экспериментальным материалом они обоснованы. Однако в некоторых случаях и сравнительно ограниченные данные могут принести значительную пользу.

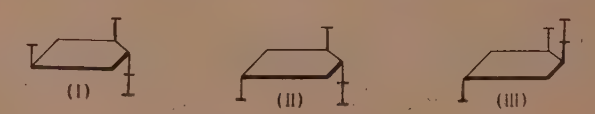
В данной работе вышеуказанный спектроскопический признак был использован для выяснения строения полученных нами стереоизомеров 1,4-диметил-2-этилциклопентана и 1-метил-3-этилциклопентана, что было бы чрезвычайно трудно сделать только химическими средствами. Установление строения производилось сопоставлением комбинационных спектров наших углеводородов со спектрами углеводородов аналогичного строения, для которых пространственное расположение боковых цепей было установлено ранее на основании химических данных. В табл. 3 приведено сопоставление частот и интенсивностей основных линий изучавшихся триалкилциклопентанов.

Таблица 3

Цис, транс, цис-1, 2, 4-триметилциклопентан	1,4-Диметил-2-этилциклопентан, изомер с т. кип. 136,5°	Цис, цис, транс-1,2,4-триметилциклопентан	1,4-Диметил-2-этилциклопентан, изомер с т. кип. 143,2°
422 (5)	420 (5)	498 (14)	501 (2)
490 (15)	483 (5)	520 (9)	516 (4)
529 (7)	524 (3)	748 (17)	745 (5)
	746 (2)	761 (20)	761 (10)
769 (44)	772 (7)	854 (6)	855 (6)
811 (8)	819 (4)		

Сопоставление частот, приведенное в табл. 3, ясно показывает сходство спектра цис, транс, цис-1,2-4-триметилциклопентана со спектром нижекипящего изомера 1,4-диметил-2-этилциклопентана. Точно так же спектр цис, цис, транс-1,2,4-триметилциклопентана очень близок к спектру вышекипящего изомера 1,4-диметил-2-этилциклопентана. В обоих случаях замена метильной группы на этильную не приводит к существенным изменениям частот; изменения наблюдаются лишь в интенсивностях, которые в этих случаях заметно падают.

Таким образом, нижекипящий изомер имеет, очевидно, строение цис, цис, транс-1,4-диметил-2-этилцикопентана (I). Однако в спектре этого углеводорода имеется частота 746 см$^{-1}$, не имеющая аналогии в спектре цис, цис, транс-1,2,4-триметилциклопентана. Очень возможно, что эта частота принадлежит спектру цис, транс, транс-1,4-диметил-2-этилциклопентана



(II), который должен кипеть очень близко от цис, цис, транс-формы и, вероятно, не мог быть нами отделен от последней.

Вышекипящий изомер по тем же соображениям должен являться цис, транс, цис-1,4-диметил-2-этилциклопентаном (III). Следует отметить, что

в спектре нашего препарата нет частоты, аналогичной частоте 865 см$^{-1}$, характерной, как указано выше, для цис, цис, цис-1,2,4-триметилциклопентана. Таким образом, можно думать, что в случае 1,4-диметил-2-этилциклопентана, как и в случае 1,2,4-триметилциклопентана, цис, цис, цис-форма не присутствовала в нашем препарате.

Проведенное аналогичным образом сопоставление спектров полученного нами 1-метил-3-этилциклопентана с имеющимися в литературе данными для цис- и транс-форм 1,3-диметилциклопентана и нашими данными для смеси стереоизомеров этого углеводорода и для смеси цис-транс-форм 1-метил-3-н.пропилциклопентана, полученного нами ранее, позволили отнести наш препарат к транс-форме. Углеводороды 1,3-диметилциклопентан и 1-метил-3-н.пропилциклопентан, соответственно цис- и транс-формы, имеют следующие характерные частоты: первый углеводород — 803 и 828 см$^{-1}$, второй 817 и 832 см$^{-1}$. В исследованном нами 1-метил-3-этилциклопентане имеется частота 837 см$^{-1}$, которая ближе подходит к характерной для транс-формы частоте.

В заключение пользуемся случаем выразить нашу искреннюю признательность Г. С. Ландсбергу за ряд ценных советов при выполнении данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Приведены спектры комбинационного рассеяния семи циклопентановых и циклогексановых углеводородов, в том числе двух углеводородов, синтезированных впервые. Все интенсивности комбинационных частот приведены в единой шкале.

2. На основании спектроскопических данных обсужден вопрос о пространственном расположении боковых цепей в выделенном препарате 1-метил-3-этилциклопентана и впервые синтезированных стереоизомерах 1,4-диметил-2-этилциклопентана.

3. Приведены новые данные по спектрам комбинационного рассеяния трех углеводородов, для которых данные были получены ранее на основании изучения менее чистых препаратов.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 13.
2. П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. И. Марголис, О. П. Соловова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 3, 198.
3. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 1, 7.
4. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, А. В. Коперина, А. Ф. Платэ, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 5, 480.
5. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 5, 501.
6. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 11, 456 (1947).
7. Selected Values of Properties of Hydrocarbons, National Bureau of Standards, Washington, 1947.
8. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 1, 65.
9. G. Chiurdoglu, P. J. C. Fierens, C. Henkart, Bull. Soc. chim. Belg. 59, 140 (1950).
10. П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН 76, 527 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

С. Р. СЕРГИЕНКО, Ю. А. БЕДОВ, М. П. ТЕТЕРИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

СООБЩЕНИЕ 1. ПРИМЕНЕНИЕ ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРТИНЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Успехи химии и физики сделали возможным исследование сложных органических соединений, содержащих в своих молекулах сотни и тысячи атомов. Развившаяся из органической химии химия высокомолекулярных соединений позволила ближе исследовать химический состав и строение многочисленных природных веществ.

Химия высокомолекулярных соединений выработала ряд новых методов разделения и исследования молекул-гигантов сложных органических соединений. В этом исследовании физическим методам принадлежит особенно большая роль. Воздействие на высокомолекулярные органические соединения химически активных веществ и высоких температур обычно приводит к изменению их состава, строения и молекулярного веса. Особенно справедливо это положение применительно к высокомолекулярным соединениям, содержащим в своем составе азот, серу и кислород, а поэтому отличающимся особенной неустойчивостью под влиянием повышенных температур и химически активных веществ. При исследовании таких нестойких высокомолекулярных органических соединений особенно важно применять наиболее мягкие методы, чтобы исключить химические превращения в процессе самого исследования. С этой целью было предложено много чисто физических методов разделения и исследования высокомолекулярных веществ.

До последнего времени нефть не относилась к объектам, подлежащим исследованию специальными методами, присущими химии высокомолекулярных соединений. Это объясняется тем обстоятельством, что для практических целей использовалась низкомолекулярная и средняя части нефти, наиболее же тяжелая часть нефти, в которой концентрируются высокомолекулярные углеводородная и асфальтено-смолистая части ее, оставались как отбросы производства. Нефтеперерабатывающая промышленность на ранней стадии своего развития повторила исторический опыт органической химии: как в первом, так и во втором случае все, что неспособно было перегоняться без разложения, называлось «смолой» и выбрасывалось как незаслуживающее внимания химика. Именно эти высокомолекулярные «смолистые» органические соединения и стали в настоящее время объектом исследования химии высокомолекулярных соединений.

В настоящее время одной из важнейших научных и научно-технических проблем в нефтепереработке является проблема полной, т. е. безостаточной, переработки и использования нефти как ценного химического сырья. Следовательно, высокомолекулярная смолистая часть нефти, составляющая для различных сортов нефти от 10 до 50%, должна быть вовлечена в переработку. Чтобы наиболее целесообразно использовать это сложное химическое сырье в производстве, необходимо детально изучить его химический

состав, строение и основные реакции. Вот почему химия высокомолекулярных соединений нефти приобрела такую актуальность в настоящее время.

В отличие от таких высокомолекулярных соединений, как каучук, целлюлоза и другие, высокомолекулярные соединения нефти характеризуются сравнительно невысокими молекулярными весами (500—5000) и отсутствием основной структурной единицы, полимеризацией которой и создается цепная молекула-гигант из регулярно повторяющихся основных структурных звеньев. Несмотря на сравнительно невысокие молекулярные веса, высокомолекулярные соединения нефти отличаются крайне низкой устойчивостью к химическим и тепловым воздействиям. С этим свойством приходится считаться при разделении сложной смеси высокомолекулярных соединений нефти.

Для отделения смолисто-асфальтеновых веществ нефтей от углеводородов, с целью их количественного определения, уже давно было предложено использовать метод адсорбционной хроматографии Цвета [1]. Использование силикагеля в качестве адсорбента смолистых веществ, со времени работ Гурвича [2], Саханова и Васильева [3], получило широкое применение как для аналитических, так и для технических целей в нефтепереработке. Суммарное выделение смолистых веществ из нефтепродуктов таким адсорбентом, как силикагель, проводилось вполне успешно.

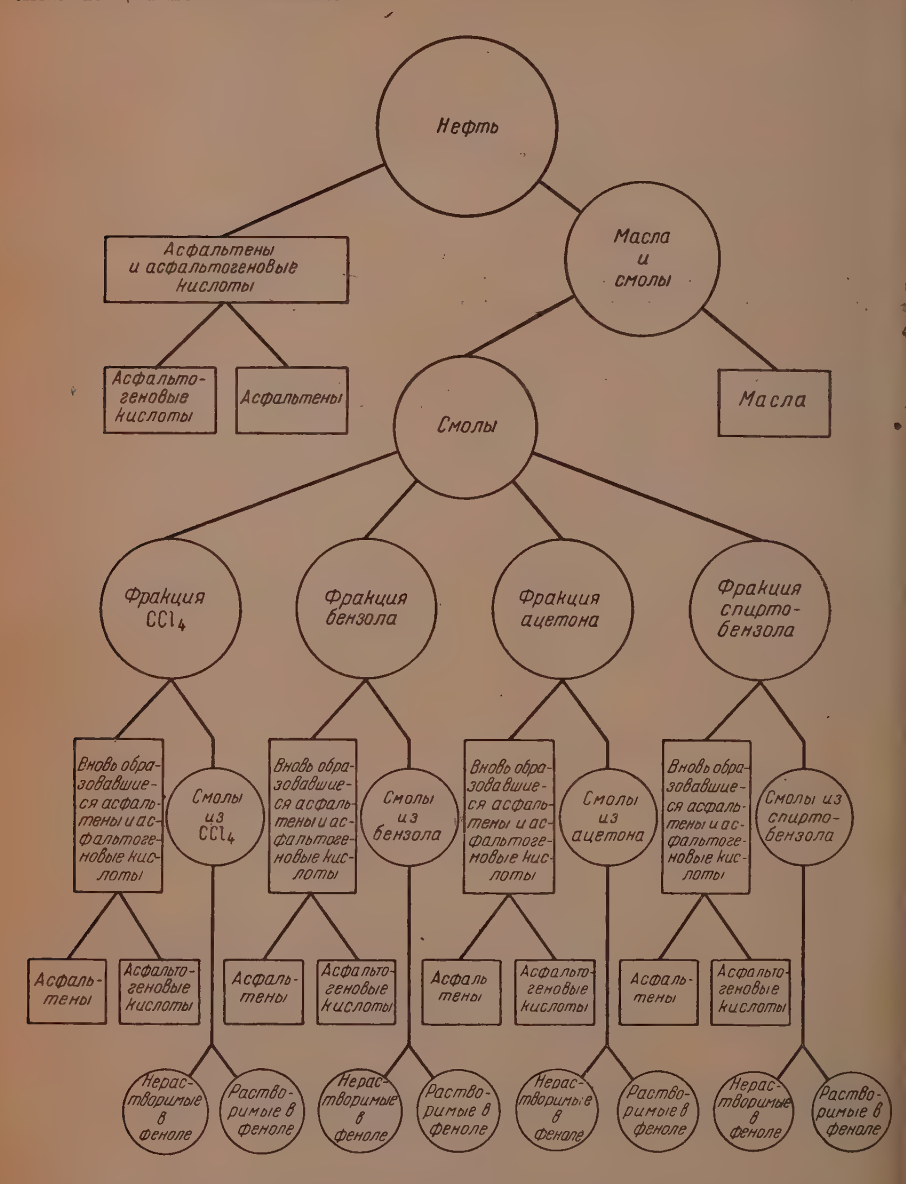
Для изучения состава и химической природы основных составных частей высокомолекулярных веществ нефти необходимо, прежде всего, разделить их на более узкие фракции. Осуществление этой задачи основывалось на различной растворимости и адсорбируемости составных частей смолисто-асфальтеновых веществ нефтей. Черножуков и Лужецкий [4] применили фенол в качестве избирательно действующего растворителя для разделения смол. Тилюпо и Черножуков [5] применили для разделения нефтяных смол адсорбционную хроматографию на силикагеле с последующей фракционной десорбцией смол с силикагеля органическими растворителями и дальнейшим разделением полученных фракций смол на растворимые и не растворимые в феноле вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В наших исследованиях высокомолекулярных соединений нефти мы также применяли комбинированную схему разделения углеводородов и смол, основанную на различной адсорбируемости на силикагеле отдельных компонентов этой сложной смеси органических соединений, а также на различной вытесняемости их органическими растворителями. Модифицированная нами общая схема разделения (фиг. 1) позволила, прежде всего, достаточно полно выделить из смеси углеводородную часть, а затем уже разделить адсорбированную на силикагеле смолу на более узкие фракции при помощи вытесняющих жидкостей различной полярности и избирательно действующего растворителя (фенола). Применение адсорбционного анализа к углеводородной части позволило охарактеризовать ее групповой состав [6].

Методика разделения высокомолекулярной части нефти детально описана нами ранее [7]; она состоит в следующем: подлежащие исследованию нефть или нефтепродукты, предварительно освобожденные от асфальтенов путем 40-кратного разбавления изопентаном, фильтровались через колонку с силикагелем (фракция силикагеля, задержанная между ситами в 32—60 ниток на дюйм). После отмывки петролейным эфиром углеводородной части адсорбированные на силикагеле смолы дробно вытеснялись с силикагеля последовательным применением ряда органических растворителей с постепенно возрастающей полярностью (четыреххлористый углерод, бензол, ацетон, спиртобензольная смесь в отношении 1 : 1). В дальнейшем полученные фракции смол освобождались от растворителей

и подвергались обработке фенолом для разделения на растворимую и не растворимую в феноле части. Для характеристики получаемых таким образом фракций смол проводилось определение молекулярного веса, кислотности, непредельности, химического состава и характера их люминесцентного свечения.



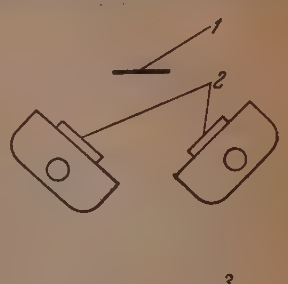
Фиг. 1. Общая схема разделения смолисто-асфальтеновой части нефтей

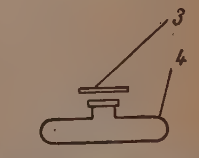
Люминесцентный анализ

Хотя метод характеристики вещества по люминесцентному свечению и страдает тем недостатком, что свечение это недостаточно специфично и не может являться столь же бесспорной характеристикой вещества, как его

спектры поглощения или комбинационного рассеяния, однако этот метод оказывается пригодным и полезным для целей наблюдения качественных изменений, происходящих с веществом, в частности, с нефтяными смолами, в результате различных химических и физических воздействий (окисление, гидрогенизация, разделение на фракции и др.). Люминесцентное свечение позволяет легко и быстро, с очень небольшой затратой исследуемого вещества, наблюдать качественные изменения вещества по изменению характера люминесцентного свечения.

Для наблюдения люминесцентного свечения нами был использован широко применяемый метод бумажной хроматографии. Полоски фильтровальной бумаги предварительно экстрагировались в аппарате Сокслета спирто-бензольной смесью в течение 6 час. для освобождения от люминесцирующих примесей. Подготовленные таким образом полоски фильтровальной бумаги шириной в 1 см и длиной в 15—20 см подвешивались над стаканчиками, в которые было налито по 5 мл 0,001 %-ного раствора испытуемых образцов смол в спирто-бензольной смеси (в отношении 1 : 1). Полоски бумаги подвешивались таким образом, чтобы они не касались стенок стакана и погружены были в раствор до дна. В таком состоянии образцы оставлялись на 12—14 час. (обычно на ночь). За это время улетучивался лишний растворитель из стаканчика, а также растворитель, впитанный бумагой. Сухие образцы просматривались в свете кварцевой лампы ПРК-2, фильтрованном через светофильтр ФС-4, пропускающий только синие и ультрафиолетовые лучи.





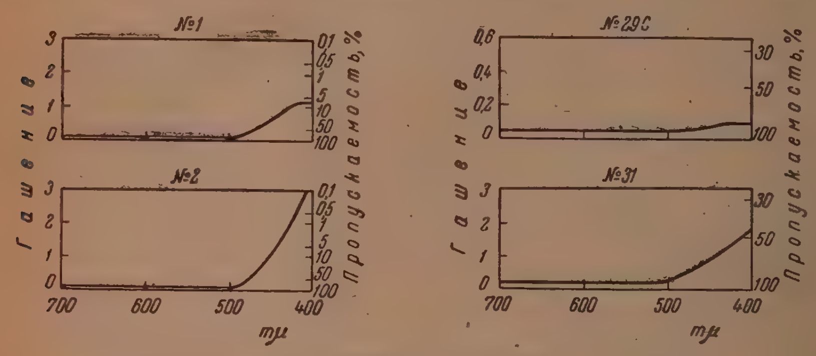
Фиг. 2. Схема фотографирования люминесценции: *1* — щит с образцами; *2* — лампы ПРК-2 с фильтрами ФС-4; *3* — свинцовое стекло; *4* — фотокамера «Киев»

В результате наблюдения люминесценции нами был отмечен ряд особенностей, появляющихся у образцов смол, подвергавшихся различным воздействиям. Однако до сих пор попытки объективно отобразить наблюдаемую картину люминесценции или описать ее оказывались неудачными. Зарисовки картины люминесценции, помимо огромного труда и специальных способностей, которых они требуют от исполнителя, страдают субъективностью передачи, так как зависят от цветовосприятия исследователя. Всякий раз, когда сообщение о наблюдаемой картине люминесценции должно быть направлено куда-либо в печать или другое учреждение, приходится или приготавливать соответствующие образцы и налаживать люминесцентную лампу или ограничиваться описанием, отчего картина теряет всю свою объективность и выразительность. Поэтому нами была предпринята попытка фиксировать картину люминесцентного свечения бумажной хроматограммы раствора смол цветной фотографией.

Фотографирование производилось фотоаппаратом «Киев» на цветную негативную пленку ДС-1, выпускаемую отечественной промышленностью. Схема установки для фотографирования картины люминесценции показана на фиг. 2. Обработка всех цветных материалов проводилась по обычным рецептам и режимам, применяемым в цветной фотографии. Образцы освещались с двух сторон кварцевыми лампами ПРК-2 через светофильтры ФС-4. Для поглощения ультрафиолетовых лучей, отраженных от объекта съемки и вызывающих появление общего синего тона снимка, перед объективом фотоаппарата ставился светофильтр для поглощения ультрафиолета. Для этой цели нами был испытан ряд светофильтров. Применялись светофильтры-фолии, изготовляемые фирмой Агфа, и жидкостные светофильтры. Кроме того, в качестве светофильтра приме-

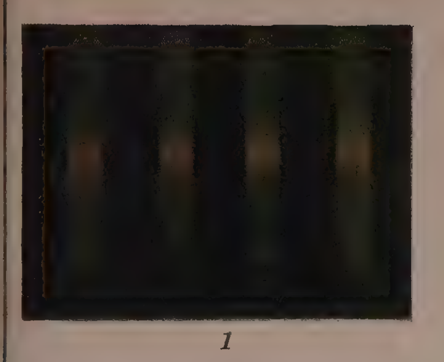
нялось свинцовое стекло толщиной в 12 мм. Жидкостный светофильтр был устроен следующим образом: кювета толщиной в 25 мм с параллельными стенками из обычного стекла, открытая сверху, заполнялась тем или иным веществом. При заполнении соблюдалась осторожность, чтобы пузырьки воздуха не прилипали к стенкам и не искажали в дальнейшем изображения.

В качестве заполняющих жидкостей нами были применены дистиллированная вода, насыщенный раствор поваренной соли и сероуглерод, которые имеют довольно значительное поглощение в синей и ближней ультрафиолетовой части спектра. По этому же признаку (поглощение в синей и ближней ультрафиолетовой части спектра) выбирались и светофильтры фирмы Агфа [8], кривые поглощения для которых приведены на фиг. 3.

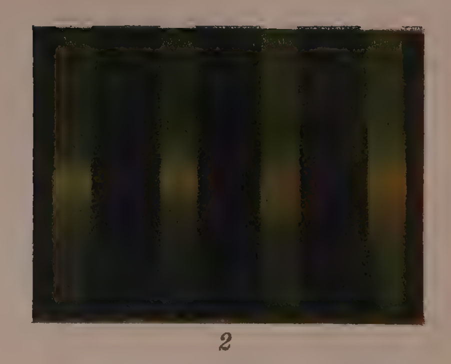


Фиг. 3. Кривые поглощения светофильтров фирмы Агфа

На фиг. 4 и 5 приведены фотографии люминесцентного свечения образцов смол, снятые с различными фильтрами. Отпечатки сделаны без применения корректирующих фильтров при печати. Рассмотрение фотографий показывает, что фильтр Агфа № 31 не полностью снимает синий фон и значительно снижает интенсивность желтой полосы люминесценции. Фильтры Агфа № 1 и жидкостный фильтр с раствором поваренной соли и дистиллированной водой дали аналогичный результат и поэтому соответствующие отпечатки не приводятся. Фильтр Агфа 29 дает сравнительно хорошую цветопередачу светящихся зон, однако также снижает интенсивность желтого свечения. Наиболее удачные изображения получаются при применении фильтра Агфа 2, жидкостного сероуглеродного светофильтра и свинцового стекла. Так как из этих фильтров наиболее доступным и простым в применении является свинцовое стекло, а качество изображения с применением свинцового стекла в качестве фильтра не уступает изображениям, полученным при использовании других фильтров, то мы остановились на этом светофильтре и в дальнейшем применяли его. На фиг. 6 и 7 приведены фотографии люминесценции различных образцов смол. Рассмотрение этих фотографий показывает, что метод наблюдения цветных фотографий картины люминесцентного свечения позволяет различать образцы смол, содержащих асфальтены, от образцов смол, освобожденных от асфальтенов. При обработке фракций смол фенолом, приводящей к обогащению растворимой в феноле части ароматическими, сернистыми и кислородными соединениями, желтая полоса свечения для растворимых в феноле смол суживается и закрывается несветящейся пеленой. Для нерастворимых в феноле смол желтая полоса свечения, наоборот, расширяется и становится более яркой. В образцах окисленных смол на цветных фотографиях картины люминесценции наблюдается затемнение почти всей светящейся области, вместо светложелтых тонов появляется отчетливо оранжевое окрашивание; при гидрогенизации же, наоборот, свечение становится более светложелтым и появляется голубая полоса свечения, свойственная углеводородам полициклической структуры.



1



2

Фиг. 4. Фотографии люминесцентного свечения образцов смол, снятые с различными фильтрами фирмы Агфа: *1* — фильтр Агфа № 31; *2* — фильтр Агфа № 29



1



2

Фиг. 5. Фотографии люминесцентного свечения образцов смол, снятые с различными фильтрами: *1* — фильтр CS_2; *2* — фильтр свинцовое стекло



Фиг. 7. Фотография люминесцентного свечения различных образцов высокомолекулярных углеводородов ромашкинской нефти

Сырая Отбензи-ненная Откероси-ненная 50%-ный мазут

Смолы из сырой нефти
Растворимые в феноле Неразделенные фенолом Нерастворимые в феноле

CCl_4

Бензол

Смолы после окисления.
Фракции извлечены
CCl_4 Бензолом Ацетоном

Ацетон

Спирто-бензол

Фиг. 6. Фотографии люминесцентного свечения различных образцов смолромашкинской нефти

Весьма интересны цветные фотографии картины люминесценции высокомолекулярных углеводородов — «светлых» и «темных» масел, выделенных при помощи адсорбционной хроматографии и охарактеризованных нами ранее. Так называемое светлое масло, представляющее собой, по групповому составу, преимущественно нафтено-парафиновые углеводороды, дает люминесценцию голубого цвета. «Темные» же масла, состоящие почти полностью из ароматических углеводородов (моно- и бициклические) с небольшой примесью смол, дают люминесценцию желтого цвета, приближающуюся по своему характеру к люминесценции смол.

Для уменьшения возможных искажений при позитивном процессе нами была сделана попытка съемки на пленку с обращением. Однако ввиду малой доступности пленки и возможности получить только одно изображение, которое невозможно размножить, этот метод, дающий хорошие результаты, пришлось оставить. Попытки обращения негативной пленки и фотобумаги пока не привели к желаемым результатам.

Из приведенных выше результатов работы видно, что применение цветной фотографии для фиксирования картины люминесценции дает возможность снизить влияние субъективности оценки наблюдателем люминесценции. Необходимо отметить, что пока еще не удалось полностью добиться натуральности передачи всех цветов люминесценции. Однако фотография позволяет передать относительную интенсивность свечения, ширину зон и некоторые другие особенности. Поэтому мы надеемся, что публикуемый метод окажется полезным для всех работающих в области люминесцентной хроматографии.

При проведении настоящей работы мы пользовались ценными советами зав. лабораторией цветнофотографических процессов НИКФИ А. Н. Иорданского и зав. сектора цветной фотографии ЛАФОКИ т. М. А. Уварова, за что выражаем им глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Фиксация картины люминесценции при помощи цветной фотографии дает возможность вполне объективно оценивать качественное различие в люминесцентном свечении различных составных частей высокомолекулярных смолистых соединений нефти.

2. Свинцовое стекло является удовлетворительным и удобным в практическом пользовании фильтром, задерживающим ультрафиолетовые лучи и тем самым исключающим их влияние на фотопленку.

3. Дополненный цветной фотографией люминесцентный анализ становится объективным методом качественной оценки химических изменений составных частей высокомолекулярных смолистых веществ нефтей.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
20.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, Избранные работы, Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 9—29.
2. Л. Г. Гурвич, Научные основы переработки нефти, 1925, 126, 133, 511, 518.
3. А. Н. Саханов и Н. А. Васильев, Азерб. нефт. хоз. № 5 (41) 62 (1925).
4. Н. И. Черножуков и А. А. Лужецкий, Нефт. хоз. № 5 (1947).
5. Г. А. Тилюпо и Н. И. Черножуков, Нефт. хоз. № 6, 50 (1951).
6. С. Р. Сергиенко и А. А. Михновская, ДАН, 91, 103 (1953).
7. С. Р. Сергиенко, М. О. Делоне, Б. Э. Давыдов, М. П. Тетерина, Тр. Ин. нефти АН СССР, 4 (1953).
8. Справочник «Фильтры Агфа», Издание отделения Советского Государственного Акционерного общества «Фотопленка» в Германии, 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

А. Д. ПЕТРОВ, С. И. САДЫХЗАДЕ и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИНИЛЭТИНИЛСИЛАНОВ

Димер ацетилена — винилацетилен — используется как сырье для получения синтетического так называемого хлоропренового каучука; он конденсируется также с кетонами, образуя легко полимеризующиеся карбинолы, применяемые в качестве клеев.

Однако магнийорганическое соединение винилацетилена (легко конденсирующееся с альдегидами и кетонами) не способно вступать в реакцию конденсации по схеме Гриньяра—Вюрца ни с первичными, ни с вторичными, ни даже с третичными галоидалкилами. Исключением, как было показано Карозерсом и Ньюландом, являются такие активные галогениды, как трифенилхлорметан [1] и бромистый аллил [2]. Синтез предельных и ароматических тетразамещенных силанов проводят, как известно, на основе $SiCl_4$ и его одно-трехзамещенных производных, атомы галоида которых легко замещаются как алифатическими, так и ароматическими радикалами. Нами была исследована конденсация Mg-галоидвинилацетилена с такими активными галогенидами, как алкил- и арилгалоидсиланы. Было установлено, что этот реагент самом деле легко и с высокими выходами взаимодействует с R_3SiCl, R_2SiCl_2 и $RSiCl_3$ и даже с $SiCl_4$, но не конденсируется с первичными, а также с α- и β-вторичными силикогалогенидами типа:

$$\gt Si-CH_2\cdot X,\quad \gt Si-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-X,\quad \gt Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-X$$

Полученные при этой конденсации винилэтинилсиланы легко полимеризовались. Таким образом, нами был найден путь получения кремнеуглеводородов энинового типа, близких по свойствам к кислородсодержащим производным винилацетилена или так называемым карбинолам.

Первое упоминание о винилэтинилсиланах, а именно об 1-триэтилсилил-3-метилпентене-3-ин-1 встречается у английского физика Боудена [3]. Петров и Садыхзаде в своей работе [4] сообщили о синтезе конденсацией $MgBr-C\equiv C-CH=CH_2$ с R_3SiCl — четырех триалкилвинилэтинилсиланов и конденсацией с R_2SiCl_2 трех диалкилдивинилэтинилсиланов. Физические свойства этих семи соединений даны в табл. 1.

Из химических свойств этих силанов была отмечена неспособность гидратироваться, по Кучерову, тройной связи, стоящей в α-положении к кремнию (в более жестких условиях немедленный распад кетона с карбонильной группой в β-положении — по его образованию), и затем присоединение как двух, так и четырех атомов брома с последующим отщеплением HBr в последнем случае. Указанное обстоятельство, а также работа по синтезу и свойствам кремнеацетиленовых углеводородов Фриша и Янга [5] позволяют считать, что в случае винилэтинилсиланов бром присоеди-

Таблица 1

Свойства триалкилмоновинилэтинилсиланов и диалкилдивинилэтинилсиланов

Вещество	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено *	Выход в %	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % Si	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % Si
Триалкилмоновинилэтинилсиланы												
Триметилвинилэтинилсилан $(CH_3)_3Si—C\equiv C—CH=CH_2$	52—53 (80)	0,7714	1,4510	43,35	42,09 43,39	55,0	67,04	10,12	—	67,60	9,81	—
Триэтилвинилэтинилсилан $(C_2H_5)_3Si—C\equiv C—CH=CH_2$	74—76 (20)	0,8145	1,4695	56,83	55,98 57,28	52,7	72,41	11,40	15,91	72,22	10,90	16,84
Трипропилвинилэтинилсилан $(C_3H_7)_3Si—C\equiv C—CH=CH_2$	87—89 (7)	0,8173	1,4700	71,13	69,87 71,17	51,6	74,81	11,70	12,85	74,92	11,61	13,46
Трибутилвинилэтинилсилан $(C_4H_9)_3Si—C\equiv C—CH=CH_2$	108—110 (8)	0,8201	1,4700	85,18	83,76 85,06	53,1	—	—	11,82	—	—	11,26
Диалкилдивинилэтинилсиланы												
Диметилдивинилэтинилсилан $(CH_3)_2Si—(C\equiv C—CH=CH_2)_2$	67—68 (9)	0,8495	1,5108	56,49	53,90 56,50	57,2	74,58	8,08	17,12	74,96	7,96	17,50
Диэтилдивинилэтинилсилан $(C_2H_5)_2Si—(C\equiv C—CH=CH_2)_2$	84—86 (8)	0,8556	1,5140	66,22	63,16 65,76	38,4	76,96	8,7	—	76,47	8,52	—
Дипропилдивинилэтинилсилан $(C_3H_7)_2Si—(C\equiv C—CH—CH_2)_2$	84—85 (5)	0,8561	1,5145	76,12	72,42 75,02	36,4	77,70	9,11	13,28	77,67	9,24	12,94

* Верхние цифры вычислялись по [11], рефракция связи S—C принималась равной 2,5, как и для алкилсиланов. Нижняя цифра отвечает средней величине связи Si—C, принятой равной 3,8, когда C принадлежит к радикалу —C≡C—C=C.
(под атомами C: H, H₂)

няется лишь по тройной связи. Далее было установлено, что винилэтинилсиланы легко гидрируются над окисью палладия как полностью до бутилсиланов, так и селективно с поглощением двух и четырех атомов водорода. В первом случае главным продуктом гидрирования был триалкилбутадиенилсилан. Подтверждением этого было образование с малеиновым ангидридом аддукта с т. пл. 132°. Продукт, поглотивший 4 атома водорода, главным образом состоял из триалкил-2-бутенсилана, как это было установлено приводимым ниже исследованием его спектра комбинационного рассеяния света.

Мы получили также ряд жирно-ароматических винилэтинилсиланов; физические их свойства представлены в табл. 2. Из химических свойств интересно отметить меньшую склонность к полимеризации, нежели у триалкилвинилэтинилсиланов, особенно значительную в случае диметил-*p*-толилвинилэтинилсилана. Интересно также отметить, что трифенилхлорсилан, по крайней мере в общих условиях, принятых нами для конденсации всех трех замещенных галоидсиланов с $MgBrC\equiv C-CH=CH_2$ (при относительно низких температурах <100°), уже не конденсировался. Этот факт говорит об известной противоположности свойств $(C_6H_5)_3CCl$(I) и $(C_6H_5)_3\cdot SiCl$ (II), так же как и $(CH_3)_3CCl$(III) и $(CH_3)_3\cdot SiCl$(IV). Первый галогенид конденсируется с $MgBrC\equiv C-CH=CH_2$, второй не конденсируется [и единственным продуктом реакции оказывается $(C_6H_5)_3SiOH$ с т. пл. 151°], третий не конденсируется, четвертый конденсируется с высоким выходом. Эти факты говорят о значительных различиях свойств третичных галогенидов и соответственных силикогалогенидов, проявляемых ими в реакции Гриньяра — Вюрца.

Попытка провести конденсацию $MgBrC\equiv C-CH=CH_2$ с первичным силикогалогенидом, силиконеопентилхлоридом $(CH_3)_3Si\cdot CH_2\cdot Cl$ оказалась безуспешной, в результате чего нам не удалось поставить тройную связь в β-положение к кремнию. Конденсация же гриньярова реагента из этого силикогалогенида с диметилвинилэтинилхлорметаном прошла, в результате чего был получен энинновый кремнеуглеводород с тройной связью в γ-положении к кремнию — диметилсиликонеопентилвинилэтинилметан,

$$(CH_3)_3Si\cdot CH_2MgCl + Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2\cdot\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C\equiv C-CH=CH_2$$

Для кремнеуглеводорода [т. кип. 67—69° (6 мм); d_4^{20} 0,8088, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: C 73,40; H 11,01; Si 14,7. Вычислено %: C 73,37; H 11,18; Si 15,4] был снят спектр КРС. Найдены интенсивные частоты: 695 (3), 1290 (5), 1610 (5), 2217 (6), 1407 (3), 1466 (6). Следует отметить значительное повышение частоты $C\equiv C$ до 2217 $см^{-1}$, по сравнению со значением 2158 $см^{-1}$ в случае, когда винилэтинильная группа присоединена непосредственно к Si. Малый выход кремнеуглеводорода не позволил провести его более детальное исследование.

Учитывая, что по данным Пудовика и Мухамедовой [6] аналогичная реакция в ряду углеводородов

Таблица 2

Свойства диметиларилвинилэтинилсиланов

Вещество	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	Найдено в %			Вычислено в %			MR	
					C	H	Si	C	H	Si	найдено	вычислено
Диметилфенилвинилэтинилсилан $(CH_3)_2C_6H_5Si—C{\equiv}C—CH{=}CH_2$	83—84 (6,5)	0,9229	1,5391	69,2	77,50	7,38	14,80	77,35	7,52	15,08	63,25	63,06
Диметилбензилвинилэтинилсилан $(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)Si—C{\equiv}C—CH{=}CH_2$	111—112 (11)	0,9185	1,5391	60,6	78,15	7,95	13,33	77,91	7,99	14,00	68,33	68,69
Диметилтоллилвинилэтинилсилан $(CH_3)_2(CH_3C_6H_4)Si—C{\equiv}C—CH—CH_2$	112—113,5 (10)	0,9147	1,5368	69,6	77,89	7,93	14,20	77,91	7,99	14,00	68,37	68,69
Диметил-α-нафтилвинилэтинилсилан $(CH_3)_2\alpha\text{-}C_{10}H_7Si—C{\equiv}C—CH{=}CH_2$	146—147,5 (6)	1,0116	1,6029	45,4	80,84	6,97	10,87	81,27	6,87	11,77	80,25	79,56

MR — рассчитано на основании новых данных Si—C-связи, когда при $\underset{H}{C}{\equiv}C—C{=}\underset{H_2}{C}$ она равняется 3,8.

Таблица 3

Свойства галоидо- и алкоксипроизводных винилэтинилсиланов

Вещество	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Выход в %	Найдено в %				Вычислено в %			
				найдено	вычислено		C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
Метилвинилэтинилдихлорсилан $CH_3(CH_2{=}CH—C{\equiv}C)SiCl_2$	49—50 (24)	1,0871	1,4760	42,83	42,65	29,7	—	—	—	43,10	—	—	—	43,03
Метилдивинилэтинилмонохлорсилан $CH_3(CH_2{=}CH—C{\equiv}C)_2SiCl$	88—89 (12)	0,9471	1,5224				—	—	—	16,92	—	—	—	19,65
Винилэтинилтрихлорсилан* $CH_2{=}CH—C{\equiv}C\cdot SiCl_3$	67—69 (60)					22,3	—	—	—	56,96	—	—	—	57,42
Винилэтинилтриэтоксисилан $(CH_2{=}CH—C{\equiv}C)Si(OC_2H_5)_3$	78—79 (7)	0,9407	1,4352	59,47	59,56	34,0	56,84	8,15	11,56	—	56,14	8,45	13,0	—

* Вещество дымит на воздухе и моментально гидролизуется влагой воздуха, в силу этого обстоятельства не удалось определить его физические свойства. MR высчитано на основе новых данных величин связи Si—C=3,8, в случае радикала $\equiv Si—\underset{H}{C}{\equiv}C—C{=}\underset{H_2}{C}$.

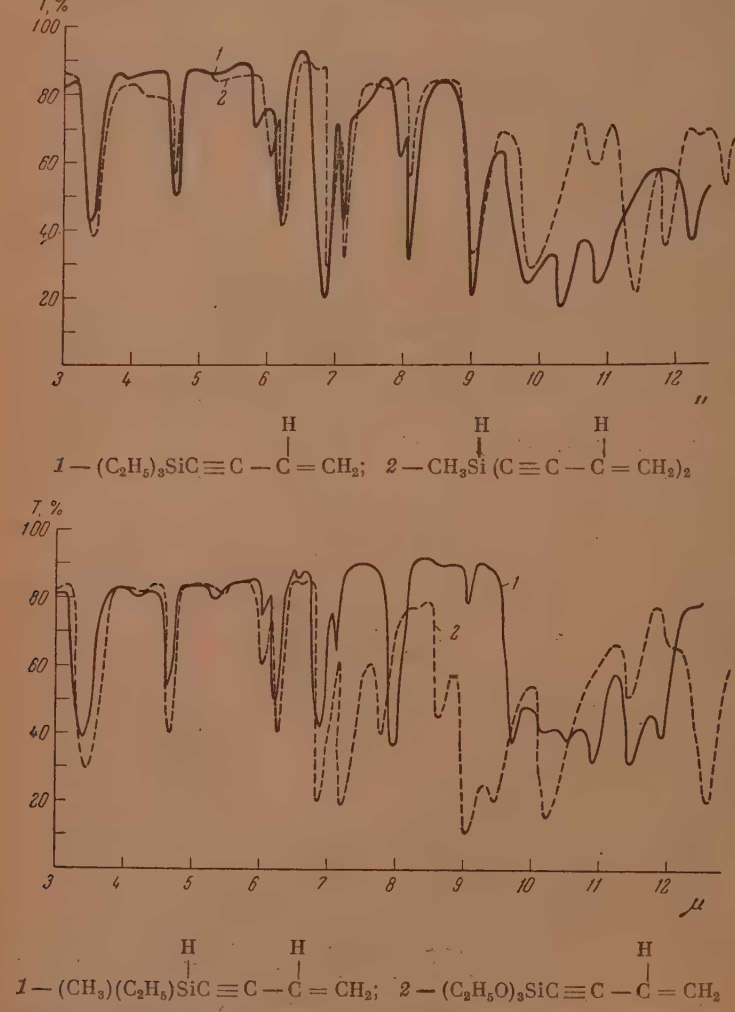
$$C_2H_5MgBr + Cl-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-CH=CH_2,$$

прошла с частичной изомеризацией ацетиленовой связи

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-CH=CH_2 \rightleftarrows CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH=C=CH_2$$

весьма вероятно, что в нашем случае имела место частичная изомеризация этого же рода.

Принимая во внимание, что подобно винильным и аллильным радикалам радикал винилэтинил может представить интерес не только в чисто углеродных цепях полимеров, но и в силоксановых цепях, мы синтезировали метилвинилэтинилдихлорсилан, метилдивинилэтинилмонохлорсилан, ви-



$1-(C_2H_5)_3SiC\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH_2$; $2-CH_3Si(C\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH_2)_2$

$1-(CH_3)(C_2H_5)\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{Si}}C\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH_2$; $2-(C_2H_5O)_3SiC\equiv C-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=CH_2$

нилэтинилтрихлорсилан и триэтоксивинилэтинилсилан. Физические свойства этих соединений представлены в табл. 3.

Для синтезированных нами винилэтинилсиланов было проведено исследование их спектров КРС и спектров поглощения в инфракрасной области, представленных ниже и на фигуре.

1. Т р и э т и л в и н и л э т и н и л с и л а н $см^{-1}$: 301(5 фон), 570(25), 611(25), 674(10), 728 (14ш), 972(12ш), 922(10), 1014(12ш), 1110(15), 1232(25ш), 1290(25), 1353(3), 1392(1), 1410(45), 1460(24), 1595(38), 1611 (70), 2154(210), 2217(15), 2880(90), 2908(45), 2939(40,) 2961(45), 3015(42), 3105(23).

2. М е т и л э т и л в и н и л э т и н и л с и л а н $см^{-1}$: 300(5 фон), 579(30), 630(30), 649(22), 682(8), 710(8), 748(18ш), 835(9), 885(2), 927(10), 972(7), 1014(5), 1110(20), 1233(12), 1257(8), 1290(26), 1353(6), 1410(50), 1460(8), 1595(58), 1611(58), 2145(48), 2154(250), 2217(15), 2880(25), 2908 (40ш), 2940 (10), 2965(35), 3015(45), 3104(25).

3. М е т и л д и в и н и л э т и н и л с и л а н $см^{-1}$: 300(8), 580(25), 602(6), 685(20ш), 742(25), 761,(2), 835(10), 884(10) 925(8), 961(8), 1054(2) 1110(27), 1253(10), 1290(31), 1352(5), 1410(70), 1595(85), 1611(33), 2145(45), 2156(280), 2217(22), 2872(10), 2908(25ш), 2961(12), 2978(30), 3012(52), 3101(30).

4. Т р и э т о к с и в и н и л э т и л с и л а н $см^{-1}$: 590(12), 685(3), 714(16ш), 794(8ш), 932(10), 1043(3), 1089(10ш), 1110(15 ш), 1290(21), 1352(5), 1410(32), 1448(10), 1595 (67), 2154(160), 2217(10), 2867(20ш), 2882(30), 2930(52), 2978(44), 3014(35), 3100 (20).

Спектры КРС получены на установке ИСП-51, методика измерения частот и интенсивностей обычная [6]. Интенсивность частоты циклогексана 802 $см^{-1}$ принята за 250 единиц. Точность измерений интенсивностей 15%, частот ± 1 $см^{-1}$ для узких линий и ± 3 $см^{-1}$ для широких или очень слабых. Инфракрасные спектры поглощения получены на спектрографе ИКС с призмой из каменной соли. Точность измерения полос в их минимуме $\pm 10 см^{-1}$. Из сопоставления спектров можно обнаружить ряд характеристических частот, приведенных в табл. 4. Интенсивности для частот пересчитаны на одинаковое число молекул в рассеивающем

Таблица 4

Характеристика частоты радикала $\equiv Si—C\equiv C—CH=CH_2$

Вещество	Частоты в $см^{-1}$, интенсивности на 1 моль									
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C—CH=CH_2$	1110 (24)	1290 (40)	1353 (5)	1410 (73)	1595 (61)	1611 (112)	2154 (340)	2217 (24)	3015 (68)	3105 (37)
$(C_2H_5)(CH_3)Si(H)—C\equiv C—CH=CH_2$	1110 (25)	1290 (32)	1357 (7)	1410 (62)	1595 (73)	1611 (73)	2154 (310)	2217 (19)	3015 (69)	3104 (3)
$CH_3HSi(C\equiv C—CH=CH_2)_2$	1110 (38)	1280 (42)	1352 (7)	1410 (95)	1595 (115)	1611 (45)	2156 (380)	2217 (30)	3014 (70)	3101 (40)
$(C_2H_5O)_3Si—C\equiv C—CH—CH_2$	1110 (27)	1290 (38)	1352 (9)	1410 (58)	1595 (120)	—	2154 (290)	2217 (18)	3014 (63)	3100 (36)

объеме. Приводимые частоты могут служить аналитической характеристикой радикалу винилэтилену. Можно отметить положение частот связи $C \equiv C$ — 2154 $см^{-1}$ и 2217 $см^{-1}$ связи $C = C$ — 1596 и 1611 $см^{-1}$, валентных колебаний в группе $= CH_2$ 3015 и 3104 $см^{-1}$ и деформационных в группе $— CH = CH_2$ 1290, 1353 и 1410 $см^{-1}$ [7, 8]. Обращает на себя внимание факт отсутствия характеристичности в интенсивностях, видимо, обусловленный сильным взаимодействием электронных облаков у частот тройной и двойной сопряженных связей в противоположность аллилсиланам. Аналогичные аналитические полосы в инфракрасном спектре имеют величину: 4,6, 6,0, 6,2, 6,9 и 9,0 μ.

Это исследование позволило решать разнообразные задачи по определению строения производных винилэтинилсиланов. Приведем примеры. Присоединение брома по тройной связи к винилэтинилсиланам было подтверждено инфракрасными спектрами, в которых отсутствовали полосы в области 4 μ, но присутствовала полоса у 6,15 μ, отвечающая связи $C = C$.

Спектры ацетиленовых углеводородов (обсуждаемых ниже) неизменно показывали частоту тройной связи в α-положении, равную 2175 $см^{-1}$, что дало возможность определить в спектре указанного выше продукта селективного гидрирования винилэтинилсилана — бутадиенилсилана — наличие примеси как исходного продукта (частоты 2154 $см^{-1}$, 1595 $см^{-1}$, 1611 $см^{-1}$), так и триалкил-1-бутинсилана (частота 2175 $см^{-1}$), подтвердив также наличие и сопряженной двойной связи (частота 1625 $см^{-1}$). В спектре второго продукта гидрирования триэтилбутен-2-силана найдена частота 1656 $см^{-1}$, подтверждающая положение двойной связи; на это же положение указывает отсутствие в спектре частот группы $-CH_2$ (3000 $см^{-1}$, 3075 $см^{-1}$) и т. д.

Из химических реакций винилэтинилсиланов особенно интересными оказались реакции присоединения, которые позволили от кремнеуглеводородов и других соединений энинового ряда переходить к соединениям ряда бутадиена, а также к ацетиленовым кремнеуглеводородам с одним и двумя атомами кремния и к диацетиленовым углеводородам с двумя и тремя атомами кремния. Мы уже упоминали выше, что бром присоединяется в количестве двух атомов по тройной связи и двух по двойной связи. Полученный нами трибромид триэтилвинилэтинилсилана $[(C_2H_5)_3SiCBr = CBrCHBr = CH_2$ с т. кип. 170—172° (11 мм); n_D^{20} 1,5889 и d_4^{20} 1,5605] оказался весьма прочным соединением, не разлагавшимся при хранении в течение многих недель и медленно полимеризовавшимся. Стойкость дибромида винилэтинилсилана подала нам мысль попытаться присоединить к триметилвинилэтинилсилану газообразный HCl при —70°. Оказалось, что в этих условиях HCl не разрывает связи $Si — C$, в результате чего удалось получить стойкий дихлорид, структуроподобный (I) или тождественный (II) (в случае присоединения второй молекулы HCl в положение 1—4) тому дихлориду, который образуется в результате присоединения 2 мол. HCl к винилацетилену:

$$\geq Si — CH = C{\cdot}Cl — CH_2 — CH_2{\cdot}Cl \quad (I) \qquad \geq Si — CH_2 — C{\cdot}Cl = CH — CH_2{\cdot}Cl. \quad (II)$$

Физические свойства дихлорида: т. кип. 105—107° (52 мм); n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,0092.

Далее было исследовано взаимодействие литийбутила с триэтилвинилэтинилсиланом. Реакция проходила бурно с разогреванием (колбу приходилось охлаждать); образовалось голубовато-зеленого цвета металлоорганическое соединение. После обработки его подкисленной водой — продукт реакции был высушен и подвергнут разгонке. Были выделены две фракции:

Фр. I, т. кип. 93— 94° (3 мм); d_4^{20} 0,8118; n_D^{20} 1,4560

Фр. II, т. кип. 174—176° (3 мм); d_4^{20} 0,8482; n_D^{20} 1,4769

Остаток — маслообразная жидкость

С фракции I был снят спектр комбинационного рассеяния света: 447 (2), 569 (5 ш), 606 (4), 720 (4 ш), 803 (4), 963 (3 ш), 1013 (4 ш), 1082 (2 ш), 1116 (4), 1231 (4 ш), 1306 (2), 1326 (3), 1374 (3), 1413 (4), 1435 (4), 1462 (6), 2175 (10).

Из приведенных частот частота 2175 (10) принадлежит тройной связи в α-положении к кремнию, двойных связей в спектре нет. По работам Степанова [9] известно, что простое разветвление (третичный углеродный атом —CH—) характеризуется частотами 1140 см$^{-1}$ и 1170 см$^{-1}$, с другой стороны, в работе Егорова и Бажулина [8] имеются спектры β-аллилпропилтриметилсилана и β-аллилпропилтриэтилсилана, где действительно присутствуют частоты 1129 (2) и 1185 (4), которые, повидимому, следует приписать простым разветвлениям указанных молекул. В спектре фракции I с т. кип. 93—94° (3 мм) нет указанных частот и, таким образом, следует думать, что фракция I представляет собой триэтил-1-октинсилан, образовавшийся по схеме:

$$(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-CH=CH_2+LiC_4H_9\rightarrow(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}}-CH_2\cdot C_4H_9\rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O}(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-CH_2-CH_2-C_4H_9.$$

В табл. 5 приведены данные анализа триэтил-1-октинсилана.

Первоначально мы предположили, что фракция с. т. кип. 174—176° (3 мм) получалась в результате присоединения 2 мол. C_4H_9Li по схеме

$$(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-CH=CH_2+2C_4H_9Li\rightarrow(C_2H_5)_3Si-\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{C}}=\overset{\displaystyle C_4H_9}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}}-CH_2\cdot C_4H_9\rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O}(C_2H_5)_3Si-CH=\underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2\cdot C_4H_9,$$

т. е. что она является продуктом состава $C_{18}H_{38}Si$. Однако инфракрасный спектр этой фракции и ее элементарный анализ не подтвердили этого предположения.

В спектре была обнаружена интенсивная полоса поглощения ~4,6 μ, которая однозначно свидетельствовала в пользу присутствия связи C ≡ C. Спектр КРС в свою очередь показал устойчивую частоту C ≡ C, равную 2175 см$^{-1}$, и отсутствие характеризующих двойную связь частот в области 1600 см$^{-1}$. Элементарный состав этой фракции отвечал формуле $C_{24}H_{46}Si_2$, т. е. диацетиленовому дисилану, образовавшемуся, очевидно, при взаимодействии литийалкинила с исходным винилэтинилсиланом по схеме:

$$(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_4H_9+CH_2=CH-C\equiv C-Si(C_2H_5)_3\rightarrow$$

$$\rightarrow(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_2-\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CSi(C_2H_5)_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2\cdot C_4H_9\rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O}(C_2H_5)_3Si-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-C\equiv CSi(C_2H_5)_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2\cdot C_4H_9$$

Данные анализа этой фракции приведены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства ацетиленовых моно- и дисиланов и диацетиленовых ди- и трисиланов

Вещество	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Найдено в %			Вычислено в %		
				найдено	вычислено	C	H	Si	C	H	Si
Триэтил-1-октинсилан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH_2\cdot CH_2\cdot C_4H_9$	93,5—94 (3)	0,8118	1,4560	75,14	74,97	74,98	12,62	12,37	74,92	12,57	12,51
Триэтилизододецинсилан (триэтил-) γ-этил-δ-бутил(винилэтинил)силан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH—CH_2—C_4H_9$ $\vert$ C_2H_5	98—99 (3)	0,8069	1,4520	84,40	84,23	76,01	12,62	11,27	76,11	12,77	11,11
Триэтил-(γ-триметилсилил-δ-бутил)-винилэтинилсилан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH—CH_2C_4H_9$ $\vert$ $Si(CH_3)_3$	108—109,5 (3)	0,8180	1,4555	98,44	98,49	69,56	12,39	16,96	68,87	12,22	18,92
Триметил-1-пентинсилан $(CH_3)_3Si—C{\equiv}C—CH_2—CH_2\cdot CH_3$	65—67 (52)	0,7597	1,4263	47,34	46,89	68,46	11,59	18,78	68,49	11,50	20,00
Триэтил-(γ-триэтилсилилбутинил-δ-бутил)-винилэтинилсилан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH—CH_2—CH_2—C{\equiv}CSi(C_2H_5)_3$ $\vert$ $CH_2\cdot C_4H_9$	174—176 (3)	0,8482	1,4769	129,90	129,29	73,77	11,78	14,43	73,77	11,87	14,36
Диацетиленовый трисилан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH—CH_2—CH—C{\equiv}C\cdot Si(C_2H_5)_3$ $\vert$ $\vert$ $CH_2\cdot C_4H_9$ $Si(CH_3)_3$	255—258 (3)	0,8739	1,4880	207,30	207,13	71,26	11,53	17,28	70,06	11,76	18,18
Диацетиленовый дисилан $(C_2H_5)_3Si—C{\equiv}C—CH—CH_2—CH—C{\equiv}C—Si(C_2H_5)_3$ $\vert$ $\vert$ $CH_2\cdot C_4H_9$ C_2H_5	181—182 (4)	0,8424	1,4720	139,10	138,6	74,17	11,96	13,69	74,5	12,03	13,47

Отметим, что вышеуказанный литийалкинил легко конденсировался как с галоидалкилами, так и с триалкилгалоидсиланами по общей схеме

$$R_3\cdot Si - C \equiv C - \underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}} - CH_2\cdot C_4H_9 + R_1\cdot Cl \rightarrow R_3Si - C \equiv C - \underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}} - CH_2\cdot C_4H_9$$

причем побочным продуктом и здесь был упомянутый выше диацетиленовый дисилан. Нами были синтезированы по этой схеме моносилан (V) и дисилан (VI).

$$\underset{(V)}{(C_2H_5)_3\cdot Si - C \equiv C - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C_4H_9} \qquad \underset{(VI)}{(C_2H_5)_3\cdot Si - C \equiv C - \underset{\displaystyle Si(CH_3)_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2\cdot C_4H_9}$$

Свойства и данные анализа этих соединений представлены в табл. 5. Дисилан (VI) является представителем несимметричных ацетиленовых дисиланов, близких по структуре недавно полученным Петровым и Щуковской [10] и одновременно Фришем и Юнг [5] симметричным ацетиленовым дисиланам, синтезировавшимся реакцией конденсации триалкилгалоидсиланов с симметричным комплексом Иоцича.

Литиевое производное упомянутого выше диацетиленового дисилана подвергалось не только гидролизу, но и алкилированию как BrC_2H_5, так и $Cl\cdot Si(CH_3)_3$; полученные в результате этих реакций дисилан и трисилан представлены в табл. 5.

Помимо присоединения к винилэтинилсиланам литийбутила было исследовано присоединение к триметилвинилэтинилсилану литийметила. Продукт реакции также был гидролизован и перегнан. Выход триметил-1-пентилсилана оказался меньшим. Свойства этого кремнеацетиленового углеводорода

$$(CH_3)_3Si - C \equiv C - CH = CH_2 + LiCH_3 \rightarrow (CH_3)_3Si - C \equiv C - \underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3\cdot Si - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3,$$

представленного в табл. 5 под № 4, оказались близкими свойствам кремнеуглеводорода, недавно синтезированного по другой реакции Фришем и Юнг [5]. При отгонке этого кремнеуглеводорода не было получено высших фракций, аналогичных тем, которые были отмечены при присоединении литийбутила, а основной продукт реакции «остаток» очень быстро превратился в содержащий кислород липкий полимер желтовато-коричневого цвета. Этому полимеру, растворимому в органических растворителях и плавкому, повидимому, следует приписать строение (VII) или (VIII)

$$\underset{(VII)}{CH_3(- \underset{\displaystyle Si(CH_3)_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH = CH -)_n\cdot CH_3} \qquad \underset{(VIII)}{CH_3(- \underset{\displaystyle Si(CH_3)_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C \equiv C -)_n\cdot CH_3}$$

ВЫВОДЫ

1. Показано, что магнийгалоидвинилацетилен (в случае не содержащих кремния галогенидов, конденсирующийся лишь с трифенилхлорметаном и бромистым аллилом) с высоким выходом конденсируется как с триалкилгалоидсиланами, так и с арилдиалкилгалоидсиланами, моноалкилтригалоидсиланами и даже с четыреххлористым кремнием.

2. Все винилэтинилсиланы и с бо́льшей легкостью дивинилэтинилсиланы самопроизвольно полимеризуются при стоянии на воздухе в прозрачные, содержащие перекиси, смолы. Винилэтинилсиланы способны, однако,

полимеризоваться и в отсутствие воздуха, при нагревании их в запаянных трубках до 100°.

3. Выяснена зависимость скоростей полимеризации винилэтинилсиланов от их структуры. В ряду триалкилвинилэтинилсиланов скорость полимеризации растет с увеличением длины радикала от метила к бутилу. В ряду диметиларилсиланов она падает от фенила к бензилу, α-нафтилу и к *p*-толилу.

4. Селективным гидрированием триэтилвинилэтинилсилана были получены триэтилбутадиенилсилан и триэтилбутен-2-силан.

5. Установлено, что при бромировании винилэтинилсиланов первые два атома брома присоединяются по тройной связи, что приводит, в свою очередь, к способным полимеризоваться производным бутадиенового типа. HCl при —70° также присоединяется, но в количестве двух молекул, образуя дихлорид, структуроподобный получающемуся при присоединении 2 мол. HCl к винилацетилену.

6. В противоположность водороду, брому и галоидоводородным кислотам, в первую очередь присоединяющимся по тройной связи, литийалкилы присоединяются только по двойной связи энииновой группировки. Образующиеся при этом литийалкинилы могут быть гидролизованы водой или алкилированы галоидалкилами в кремнеуглеводороды ацетиленового ряда; при алкилировании их триалкилгалоидсиланами получаются несимметричные ацетиленовые дисиланы. Образующиеся в результате присоединения литийбутила литийалкинил, алкилируя исходный триалкил-винилэтинилсилан, дает диацетиленовые дисиланы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Carothers, G. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 1094 (1933).
2. J. Danehy, D. Killian, J. Nieuland, J. Am. Chem. Soc. 58, 611 (1936).
3. K. Bowden, F. Braude, A. Braude, E. Jons, J. Chem. Soc., 1946, 948.
4. А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде, ДАН 85, № 6, 1297 (1952).
5. K. Frisch, R. Joung, J. Am. Chem. Soc. 74, 4853 (1952).
6. А. Н. Пудовик и Л. А. Мухамедова, ЖОХ 21, 1472 (1951).
7. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 11, № 4, 456 (1947).
8. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН 88, № 4, 674 (1953).
9. Б. И. Степанов, ЖФХ 20, 917 (1946).
10. А. Д. Петров и Л. Л. Щуковская, ДАН 86, № 3, 551 (1952).
11. L. Warrik, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

А. Д. ПЕТРОВ и Л. Н. ЛАВРИЩЕВА

СИНТЕЗ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ДВУМЯ РЯДОМ СТОЯЩИМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ УГЛЕРОДАМИ

Магнийорганический синтез индивидуальных парафиновых углеводородов с двумя рядом стоящими четвертичными углеродами представляет значительные трудности [1]. Если конденсация по реакции (1) проходит с выходом в 85%, то конденсация по реакции (2) проходит лишь с выходом в 4%:

$$\mathrm{C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-X + Mg + X-C-C=C \rightarrow C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C-C=C.} \qquad (1)$$

$$\mathrm{C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-X + Mg + X-C-C=C \rightarrow C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C-C=C.} \qquad (2)$$

Так как для целей синтеза безразлично, находится ли стимулирующая конденсацию кратная связь в первичном или третичном галогениде, то было решено изучить поведение в данной реакции различных по своему строению непредельных третичных галогенидов. Выяснилось, что в то время как при синтезе галоидгидрина из диметилаллилкарбинола изомеризация аллильного радикала в пропенильный почти не проходила и получившийся галогенид с γ-положением кратной связи оказался не способным вступать в реакцию конденсации, при получении бромгидрина из диаллилпропилкарбинола проходило перемещение кратной связи в β-положение в одном из аллильных радикалов. Это сделало галогенид активным, но одновременно, вследствие аллильной перегруппировки, изменилось строение галогенида:

$$\mathrm{C=C-C-\underset{C-C-C}{\overset{OH}{C}}-C-C=C \xrightarrow{HBr} C-C=C-\underset{C-C-C}{\overset{Br}{C}}-C-C=C \rightarrow}$$

$$\mathrm{\rightarrow C-\underset{Br}{C}-C=\underset{C-C-C}{C}-C-C=C.} \qquad (3)$$

Вместо 4-бром-4-пропилгептадиена-1,5 образовался 4-пропил-6-бромгептадиен-1,4, конденсация которого уже не вела к образованию четвертичного углерода [2]. Указанные факты различного отношения к галоидово-

дородным кислотам различных по своему строению третичных спиртов, содержащих аллильные радикалы, подали нам мысль поискать такие третичные спирты с аллильными радикалами, при образовании из которых галоидгидринов происходило бы передвижение кратной связи в β-положение, но не сопровождалось аллильной перегруппировкой. В настоящем исследовании такого рода спирт был найден: им оказался метил-трет.-бутилаллилкарбинол, представляющий собой удобное сырье для синтеза углеводородов с двумя четвертичными углеродами. Метил-трет.-бутилаллилкарбинол впервые получен Гнединым [3], который и доказал его строение, получив оксикислоту

$$\begin{array}{ccccccc} & & C & & OH & & \\ & & | & & | & & \\ C & - & C & - & C & - & C - COOH \\ & & | & & | & & \\ & & C & & C & & \end{array}$$

при его окислении.

При получении из метил-трет.-бутилаллилкарбинола хлоргидрина мы учитывали данные работ Фаворского [4] и Уитмора [5], в которых показано, что первичные и вторичные разветвленные спирты типа трет. R — COH и трет. $\begin{array}{c} R - C - OH \\ | \\ R_1 \end{array}$ при замещении гидроксильной группы на галоген претерпевают перегруппировку и превращаются в третичные галогениды:

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & C & & \\ & & & & | & & \\ C & - & C & - & C & - & COH \\ & & & & | & & \\ & & & & C & & \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{ccccccc} & & & & Cl & & \\ & & & & | & & \\ C & - & C & - & C & - & C, \\ & & & & | & & \\ & & & & C & & \\ & & & & | & & \\ & & & & C & & \end{array} \qquad (4)$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & C & & & & \\ & & | & & & & \\ C & - & C & - & C & - & OH \\ & & | & & | & & \\ & & C & & C & & \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{ccccccc} & & Cl & & & & \\ & & | & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C, \\ & & | & & | & & \\ & & C & & C & & \end{array} \qquad (5)$$

а также данные Браун и Флетчер [6], отметивших аналогичную перегруппировку для третичных спиртов:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & C & & OH & & & & \\ & & | & & | & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & & & \\ & & C & & C & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & & & C & & & & \end{array} \xrightarrow{HCl} \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{ccccccccc} & & C & & Cl & & & & \\ & & | & & | & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & & & \\ & & C & & C & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & & & C & & & & \end{array} \\ \\ \begin{array}{ccccccccc} & & Cl & & C & & & & \\ & & | & & | & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & & & \\ & & C & & C - C & & & & \end{array} \end{array} \right. \qquad (6)$$

Поведение разветвленных олефиновых спиртов еще никем не исследовалось, поэтому по аналогии с вышеуказанными фактами мы считали, что можем получить и здесь два хлорида:

$$\underset{(I)}{\begin{array}{ccccccccccc} & & C & & Cl & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C & = & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array}} \quad \text{и} \quad \underset{(II)}{\begin{array}{ccccccccccc} & & Cl & & C & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C & = & C. \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array}}$$

Кроме того, учитывая возможность передвижения двойной связи из γ- в β-положение, общую схему реакции можно было бы представить следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & C & & OH & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C & = & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{cases} \begin{array}{ccccccccccc} & & C & & Cl & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \quad \text{(III)} \\ \begin{array}{ccccccccccc} & & Cl & & C & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \quad \text{(IV)} \end{cases}$$

Окисление хлорида 1%-ным водным раствором $KMnO_4$ дало следующие продукты: α, β, β-триметил-α-оксимасляную кислоту, триметилпировиноградную, уксусную, муравьиную и в значительно меньших количествах пинаколин и щавелевую кислоту. Продукты окисления исключают наличие хлорида (IV), так как нам не удалось обнаружить α, α, β-триметил-β-оксимасляную кислоту и диметилацетоуксусную кислоту.

Следовательно, хлориду следует приписать строение:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & C & & Cl & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \text{ с небольшой примесью } \begin{array}{ccccccccccc} & & C & & Cl & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & \to & C & - & C & - & C & - & C & = & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array}$$

Необходимо отметить, что Захаровой [7] и Фаворской [8] было изучено взаимодействие ацетиленовых спиртов аналогичной структуры с соляной кислотой; исследование строения галоидгидринов показало, что они не претерпевают перегруппировки и дают только один хлорид.

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & C & & OH & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & \equiv & C & - & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{ccccccccccc} & & C & & Cl & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & \equiv & C & - & C. \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \qquad (7)$$

Взаимодействие полученного нами хлорида с RMgX позволило синтезировать углеводороды с двумя рядом стоящими четвертичными атомами углерода по схеме:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & C & & X & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} + Mg + RX \to \begin{array}{ccccccccccc} & & C & & R & & & & & & \\ & & | & & | & & & & & & \\ C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C, \\ & & | & & | & & & & & & \\ & & C & & C & & & & & & \end{array} \qquad (8)$$

где R — аллил и пропил.

Таблица

Реакции хлоридов C	Выходы продуктов		
	отщепления $HX-C_9H_{18}$ в %	конденсации	димеризации $C_{18}H_{34}$
(I) CH_3J	36	—	16%
(II) C_3H_5Br	20	30% $C_{12}H_{22}$	Не обнаружен
(III) C_3H_7Br	30	23% $C_{12}H_{24}$	5%

Продукт взаимодействия хлорида с CH_3J выделить в чистом виде не удалось, так как наряду с указанной реакцией проходили и побочные: отщепление HCl и димеризация исходного аллилгалогенида. Результаты реакции сведены в таблицу на стр 735.

Реакция (8) имеет то преимущество перед сходной реакцией Захаровой и Сапожниковой [9], что в результате получается один углеводород, а не смесь ацетиленового и алленового углеводородов

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & Cl & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & \equiv & C & - & C + CH_3MgBr \rightarrow \\
 & & | & & | & & & & & & \\
 & & C & & C & & & & & &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{cccccccccccccccccccccc}
 & & & C & & C & & & & & & & & C & & & & & & & & \\
 & & & | & & | & & & & & & & & | & & & & & & & & \\
\rightarrow C & - & & C & - & C & - & C & \equiv & C & - & C + C & - & C & - & C & = & C & = & C & - & C. \\
 & & & | & & | & & & & & & & & | & & | & & & & | & & \\
 & & & C & & C & & & & & & & & C & & C & & & & C & &
\end{array} \qquad (9)
$$

Окисление углеводорода C_9H_{16} дало триметилпировиноградную, уксусную и муравьиную кислоты, и поэтому следует приписать ему строение

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & & & & & & & \\
 & & | & & & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\
 & & | & & \| & & & & & & \\
 & & C & & C & & & & & &
\end{array}
$$

При окислении $C_{12}\,H_{22}$ получена двухосновная кислота $C_9H_{26}O_4$, муравьиная и уксусная кислоты, а также незначительное количество триметилпировиноградной кислоты. Мы допускали также и возможность образования пинаколина и метилянтарной кислоты, которые получились бы в том случае, если произошла перегруппировка аллилгалогенида из третичного во вторичный:

$$
\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & Cl & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C + Mg + BrC - C = C \\
 & & | & & | & & & & & & \\
 & & C & & C & & & & & &
\end{array}
\end{array}
\begin{array}{l}
\nearrow \;
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & C & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & = & C & - & C \\
 & & | & & | & & & & & & \\
 & & C & & C & & & & & & \\
 & & & & | & & & & & & \\
 & & & & C & & & (I) & & & \\
 & & & & \| & & & & & & \\
 & & & & C & & & & & &
\end{array} \\
\searrow \;
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & & & & & & & \\
 & & | & & & & & & & & \\
C & - & C & - & C & = & C & - & C & - & C \\
 & & | & & | & & & & | & & \\
 & & C & & C & & & & C - C = C & & \\
 & & & & & & (II) & & & &
\end{array}
\end{array} \qquad (10)
$$

Однако результаты окисления показали, что реакция протекает только по первой схеме.

Следует отметить, что окисление углеводорода $C_{12}H_{24}$, полученного при реакции с C_3H_7MgBr, протекает чрезвычайно трудно. Здесь также можно провести аналогию с ацетиленовым углеводородом, полученным

$$
\text{Захаровой [9]:}\;
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & C & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & \equiv & C & - & C. \\
 & & | & & | & & & & & & \\
 & & C & & C & & & & & &
\end{array}
$$

Окисление $C_{12}H_{24}$ проводилось 2, 4, 6%-ным $KMnO_4$, причем каждый раз окислялось лишь 20—25% от взятого углеводорода, остальные возвращались неизмененными. В результате окисления получены одноосновная кислота $C_{10}H_{20}O_2$ и следы триметилпировиноградной. Пинаколин и α-метилвалериановая кислота (продукты, которые получались бы при перегруппировке) не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез метилаллил-трет.-бутилкарбинола. К 92 г (3,8 мол.) Mg в 1 л эфира в течение 14 час. добавлена смесь 260 г хлористого аллила и 201 г пинаколина. Смесь кипятилась в течение 8 час. и разлагалась ледяной водой и 10%-ной HCl. Получено 219 г (77% от теорет.) спирта с т. кип. 168—172°; n_D^{20} 1,4452. Литературные данные [3]: т. кип. 168,4°; n_D^{20} 1,4476; d_4^{20} 0,85508 и т. кип. 169,5—170°; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,8553.

Гидрохлорирование 2,2,3-триметилгексен-5-ола-3. 247 г спирта насыщались сухой HCl в присутствии Na_2SO_4 при 0—3°. Получено 216 г хлорида с выходом в 80%. Впервые полученный хлорид имел следующие свойства: т. кип. 46—47° (6 мм); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,9101.

Найдено %: Cl 22,3; 21,7
$C_9H_{17}Cl$. Вычислено %: Cl 22,06

Окисление хлорида. 15 г хлорида эмульгировались в 400 мл воды, добавлялось 5 г KOH и порциями 44 г $KMnO_4$. Нейтральные продукты окисления отгонялись с паром в раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Получено ~0,3 г производного пинаколина с т. пл. 124—125°. Проба смешения депрессии температуры плавления не показала. После отделения MnO_2 раствор солей кислот был выпарен и разложен 20%-ной H_2SO_4; органические кислоты экстрагированы эфиром. Всего было выделено 1,5 г кислот; из них выделено 0,2 г щавелевой кислоты с т. пл. 99—100°, не показывавшей депрессии при пробе смешения. По отделению щавелевой кислоты выпали кристаллы с т. пл. 84—88°; при последующих перекристаллизациях из хлороформа они имели т. пл. 141—142°, отвечающую α, β, β-триметил α-оксимасляной кислоте, и не показывали депрессии в пробе смешения с последней. Кислота для пробы смешения была получена окислением 2,2,3,6,7,7-гексаметил-3,6-диолоктина-4 [10]. Маточный раствор после отделения кристаллов был обработан 2,4-динитрофенилгидразином. Выпал гидразон (1 г), который после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 171—172°.

Найдено %: N 18,09; 18,14
$C_{12}H_{14}N_4O_6$. Вычислено %: N 18,06

Содержание азота и температура плавления этого соединения отвечают таковым 2,4-динитрофенилгидразона триметилпировиноградной кислоты. Для пробы смешения триметилпировиноградная кислота была получена, по Глюксману, окислением пинаколина [11] и впервые из этой кислоты был получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 171—172°. Проба смешения его с 2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из окисления углеводорода, не показала депрессии температуры плавления. Следовательно, хлорид имеет строение

```
      C   Cl
      |   |
C — C — C — C = C — C
      |   |
      C   C
```

и незначительную примесь

```
      C   Cl
      |   |
C — C — C — C — C = C.
      |   |
      C   C
```

Взаимодействие хлорида с CH_3MgJ. К 24 г Mg прибавлена смесь 118 г (0,8 мол.) CH_3J и 64 г (0,4 мол.) хлорида в течение 4 час. при охлаждении ледяной водой. Смесь нагревалась в течение 10 час. при 40°.

После обычной обработки и перегонки над натрием на колонке в 15 теоретических тарелок получено:

Фракция I с т. кип. 126—129°; 17,7 г; n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 0,7510; найдено *MR* 42,61; вычислено для $C_9H_{16}F_2$ *MR* 42,98. Это продукт отщепления хлористоводородной кислоты от хлорида. Из фракции II с т. кип. 138—158°, полученной в количестве 8 г, после нескольких перегонок была выделена фракция в количестве 2 г с т. кип. 157—158°; n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,7604; найдено *MR* 47,74; вычислено для $C_{10}H_{20}F$ *MR* 47,91.

Найдено %: C 85,80; H 14,20
$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Фракция III с т. кип. 254—260° была получена в количестве 8,3 г; n_D^{20} 1,4615; d_4^{20} 0,8128. Строение углеводородов, входящих в эту фракцию, не исследовалось.

Окисление C_9H_{16}. 10,8 г углеводорода окислены 1%-ным $KMnO_4$. Всего было добавлено 52 г $KMnO_4$ вместо вычисленных 65 г. Из растворимых в воде кислот были идентифицированы муравьиная (по каломели) и уксусная кислоты; не растворимая в воде кислота была выделена в виде серебряной соли.

Найдено %: Ag 46,26
$C_6H_9O_3Ag$. Вычислено %: Ag 45,5

Нерастворимая в воде кислота дала 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 171—172°. Эти данные позволяют идентифицировать не растворимую в воде кислоту, как триметилпировиноградную, и приписать диолефину следующее строение:

$$CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\large CH_2}{\|}}{C}-CH=CH-CH_3.$$

Наряду с кислотами выделен нейтральный продукт окисления: кристаллы с камфарным запахом, с т. пл. 51°.

Найдено %: C 66,72; 66,70; H 11,57; 11,75
$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: C 66,63; H 11,18

Вероятно, это кетоспирт $CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\large O}{\|}}{C}-CHOH-CH_2-CH_3$, образовавшийся в результате окисления третичной связи.

Взаимодействие хлорида с бромистым аллилом. Смесь 106,5 г (2,3 мол.) хлорида и 136 г (1,12 мол.) бромистого аллила была прибавлена в течение 11 час. к 48 г Mg. Затем смесь нагревалась 10 час. при 40°. После обычной обработки и разгонки на колонке было получено: 2-трет.-бутилпентадиен-1,3, 17 г, выход 20,6%; углеводород состава $C_{12}H_{22}$ 31,5 г, выход 28%; т. кип. 176,5—178,5°; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,7712; найдено *MR* 57,05; для $C_{12}H_{22}F_2$ вычислено *MR* 56,68; найденное бромное число 201 и 200; вычислено для $C_{12}H_{22}$ 193.

Найдено %: C 86,92; 86,80; H 13,20; 13,10
$C_{12}H_{22}$. Вычислено %: C 86,66; H 13,34

2,2,3-Триметил-3-пропилгексан был получен гидрированием $C_{12}H_{22}$ над никелем: т. кип. 191—193° (756 мм); n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 0,7654; найдено

MR 57,59; вычислено для $C_{12}H_{26}$ MR 51,62.

Найдено %: C 84,86; 85,04; H 14,76; 14,94
$C_{12}H_{26}$. Вычислено %: C 84,61; H 15,39

Температура застывания 2,2,3-триметил-3-пропилгексана ниже —70°. У ближайшего (но менее асимметричного) структурного аналога 2,2,3,3-тетраметилгексана т. заст.—54° [12].

Окисление $C_{12}H_{22}$. 10 г углеводорода окислены 2%-ным $KMnO_4$. Нейтральных продуктов окисления не выделено. Среди кислых продуктов идентифицированы муравьиная и уксусная кислоты, а также фракция высокомолекулярных кислот с т. кип. 140—150° (5 мм), состоящая из структуроподобных двухосновных кислот состава $C_9H_{16}O_4$ и $C_{10}H_{18}O_4$ с небольшой примесью триметилпировиноградной кислоты. О наличии последней, обусловленной примесью углеводорода C_9, свидетельствовало пониженное содержание серебра, а также образование 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 171°.

Найдено %: Ag 51,25
$C_9H_4O_4Ag_2$. Вычислено %: Ag 53,5
$C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Вычислено %: Ag 51,6
$C_6H_9O_3Ag$. Вычислено %: Ag 45,5

Взаимодействие хлорида с C_3H_7MgCl. К 24 г Mg в 250 мл эфира в течение 6 час. прибавлена смесь 134 г (1,1 мол). бромистого пропила и 80,3 г (0,5 мол.) хлорида $C_9H_{17}Cl$. Смесь нагревалась при 35° в течение 7 час. После обычной обработки и перегонки над натрием были получены: 1) 19 г C_9H_{16}; выход 30%; т. кип. 126—128°; n_D^{20} 1,4262; d_4^{20} 0,7515.

Найдено %: C 86,87; 86,85; H 12,93; 12,85
C_9H_{16}. Вычислено %: C 87,01; H 12,99

2) 20 г $C_{12}H_{24}$; выход 23%; т. кип. 177—179°; n_D^{20}1,4328; d_4^{20} 0,7594; найдено *MR* 57,57; вычислено для $C_{12}H_{24}$F *MR* 57,15.

Найдено %: C 85,39; H 14,49; 14,51
$C_{12}H_{24}$. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

3) 3,2 г углеводорода с т. кип. 250—260°; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,8160, найдено *MR* 84,21; вычислено для $C_{18}H_{34}F_2$ *MR* 84,39.

Окисление $C_{12}H_{24}$. 10,5 г углеводорода окислялись 2%-ным $KMnO_4$. Окисление протекало очень медленно и продолжалось 8 дней. Выделены только кислые продукты, разделенные на фракции в виде серебряных солей

	Вес соли в г	Вес в г	Ag в %
Фр. I	0,0747	0,0297	39,76
Фр. II	0,0508	0,0254	50,0

$C_{10}H_{19}O_2$. Вычислено % Ag 38,65

Фракция I отвечает одноосновной кислоте состава C_{10}. Фракция II, повидимому, отвечает смеси уксусной и триметилпировиноградной кислот, наличие последней обусловлено примесью углеводорода C_9, образовавшегося вследствие отщепления HCl от хлорида.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что третичный галогенид спирта, синтезированного из пинаколина и MgBr C — C = C, является активным галогенидом с двойной связью в β-положении, реагирующий с RMgX в форме третичного, не претерпевая аллильной перегруппировки.

2. Указанная особенность данного галогенида, отличная от галогенида диметилаллилкарбинола (при образовании которого не происходит передвижения кратной связи)и от других третичных галогенидов с аллильной группой, претерпевающих аллильную перегруппировку, позволила использовать впервые нами полученный третичный аллилгалогенид (2-хлор-4,5,5-триметилгексен-2) в синтезе углеводородов с двумя рядом стоящими четвертичными углеродами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова, А. Д. Петров, ДАН 85, 111 (1952); А. Д. Петров, М. П. Шебанова, ДАН 84, 72 (1952).
2. А. Д. Петров, М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 6, 1087.
3. А. Гнедин, ЖРФХО 35, 818 (1903).
4. А. Е. Фаворский, ЖРХО 50, 43 (1920); 57, 287 (1925).
5. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 55, 1106 (1933).
6. G. Brown, R. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 73, 1317 (1951).
7. А. И. Захарова, ЖОХ 17, 1277 (1947); 20, 2029 (1950).
8. Т. А. Фаворская, ЖОХ 18, 352 (1948).
9. А. И. Захарова, Р. А. Сапожникова, ЖОХ 22, 1804 (1952).
10. А. Д. Петров, Л. Н. Лаврищева, ДАН 89, № 2, 313 (1953).
11. Glucksman, Monatsh. 10, 771 (1889).
12. F. Howard, T. Mears, J. Research 38, 365 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

СИНТЕЗ АРИЛ-β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

Разнообразная реакционноспособность β-хлорвинилкетонов, проявляющаяся в ысокой подвижности атома хлора, активности двойной связи и одновременном амещении кислорода карбонильной группы делает β-хлорвинилкетоны сходным материалом для синтеза соединений самых различных классов [1]. Вполне стественно поэтому стремление расширить возможности разработанных на основе -хлорвинилкетонов новых методов органического синтеза путем использования новых редставителей класса β-хлорвинилкетонов. До настоящего времени превращения -хлорвинилкетонов исследовались главным образом на примере алкил-β-хлорвинил-етонов, синтез которых недавно нами был описан [1]. В настоящей работе мы описы-ıем синтез арил-β-хлорвинилкетонов, реакции которых не отличаются от их алифати-еских аналогов.

В патентной литературе имеется указание [2] на возможность получения фенил-β-лорвинилкетона путем конденсации хлористого бензоила с хлористым винилом в при-утствии хлористого алюминия по реакции Кондакова—Крапивина. Многократное овторение этого синтеза в нашей лаборатории привело к отрицательным результатам, го подтверждается данными и других авторов [3]. Конденсация хлористого бензоила хлористым винилом, проводимая в различных условиях, приводит к трудно раздели-ой смеси фенил-β-хлорвинилкетона с фенил-β, β-дихлорэтилкетоном, из которой хлор-инилкетон удается выделить лишь с небольшим выходом:

$$C_6H_5COCl + CH_2 = CHCl \xrightarrow{AlCl_3} \begin{cases} C_6H_5COCH = CHCl \\ C_6H_5COCH_2CHCl_2 \end{cases}$$

Паницци [3] воспользовался для синтеза фенил-β-хлорвинилкетона старым ме-одом Кляйзена [4], получив фенил-β-хлорвинилкетон при обработке оксиметилен-цетофенона хлористым тионилом [5], причем подробное описание синтеза автором риведено не было. Всестороннее исследование этой реакции позволило нам уточнить словия синтеза и распространить ее на другие оксиметиленкетоны, в результате чего ыл разработан общий метод синтеза арил-β-хлорвинилкетонов по схеме:

$$ArCOCH_3 \xrightarrow[Na]{HCOOC_2H_5} ArCOCH = CHONa \xrightarrow{SOCl_2} ArCOCH = CHCl.$$

казалось удобнее выделять натриевый энолят оксиметиленкетона, освобождать его т непрореагировавшего замещенного ацетофенона многократным промыванием эфиром лишь после этого вводить в реакцию с хлористым тионилом, в результате чего удалось олучить арил-β-хлорвинилкетоны с удовлетворительными выходами. Этим методом, сходя из ацетофенона, *p*-толилметилкетона, *p*-бромацетофенона и *p*-метоксиацето-енона, были получены соответственно фенил-, *p*-толил-, *p*-бромфенил- и *p*-метокси-енил-β-хлорвинилкетоны с выходом в 30—60%.

Полученные арил-β-хлорвинилкетоны представляют собой высококипящие жид-ости или легкоплавкие твердые тела (*p*-бромфенил- и *p*-метоксифенил-β-хлорвинил-етоны), значительно более устойчивые при хранении, чем их алифатические аналоги. х реакционноспособность, повидимому, несколько понижена сравнительно с алкил-хлорвинилкетонами, но самый характер химического поведения вполне аналогичен, чем мы имели случай убедиться, использовав их для синтеза флавилиевых солей, ричем на основе *p*-метоксифенил-β-хлорвинилкетона был получен природный анто-ианидин — метиловый эфир гесперидина [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенил-β-хлорвинилкетон. К суспензии 5,0 г мелкораздробленного натрия, 17,0 г тилформиата и 100 мл абсолютного бензола при охлаждении и энергичном перемеши-ании добавляется по каплям 24,0 г ацетофенона в бензоле (1 : 1). После трехчасового

перемешивания при комнатной температуре осадок натриевой соли оксиметиленацетофенона быстро отфильтровывался, промывался абсолютным эфиром, переносился снова в колбу, заливался бензолом и разлагался осторожным добавлением воды, а затем 10%-ной серной кислоты. Бензольный слой сушился над хлористым кальцием, фильтровался, добавлялись 26,0 г хлористого тионила и смесь нагревалась на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода, на что требуется ~5 час. Бензол отгонялся, остаток при перегонке в вакууме дает 16,5 г (50% от теорет.) фенил-β-хлорвинилкетона с т. кип. 118—120° (10 мм); n_D^{20} 1,5742. Литературные данные [4]: т. кип. 125—127° (18 мм).

p-**Толил-β-хлорвинилкетон** получается аналогично из 50,0 г *p*-толилметилкетона, 36,0 г этилформиата, 10,0 г натрия в 200 мл бензола и 50,0 г хлористого тионила. Выход 24,0 г (30% от теорет.) вещества с т. кип. 118—120° (5 мм); n_D^{20} 1,5826; d_4^{20} 1,1680.

Найдено %: C 66,55; 66,29; H 5,23; 5,06
$C_{10}H_9OCl$. Вычислено %: C 66,46; H 5,02

p-**Бромфенил-β-хлорвинилкетон** получается аналогично из 40,0 г *p*-бромацетофенона, 19,0 г этилформиата, 4,6 г натрия в 150 мл бензола и 35 г хлористого тионила. Остаток после отгонки бензола закристаллизовывается, после перекристаллизации из петролейного эфира *p*-бромфенил-β-хлорвинилкетон представляет собой мелкие иглы с т. пл. 38,5—39,5°; выход 19,0 г (40% от теорет.).

Найдено %: C 43,88; 44,00; H 2,55; 2,42
C_9H_6OClBr. Вычислено %: C 44,02; H 2,46

p-**Метоксифенил-β-хлорвинилкетон** получается аналогично из 16,0 г *p*-метоксиацетофенона, 16,0 г этилформиата, 2,5 г натрия в 100 мл бензола и 30,0 г хлористого тионила. После перегонки в вакууме [т. кип. 154—157° (3 мм)] вещество закристаллизовывается; перекристаллизация из петролейного эфира дает блестящие иглы с т. пл. 47—48°; выход 12,5 г (60% от теорет.).

Найдено %: C 61,17; 61,18; H 4,77; 4,72
$C_{10}H_9O_2Cl$. Вычислено %: C 61,15; H 4,55

Все полученные арил-β-хлорвинилкетоны не растворяются в воде и хорошо растворяются в обычных органических растворителях.

Взаимодействие хлористого бензоила с хлористым винилом. В раствор 19,0 г хлористого бензоила в 50 мл сухого четыреххлористого углерода при энергичном перемешивании и охлаждении ледяной водой пропускается ток сухого хлористого винила и мелкими порциями в течение 1 часа добавляется 30,0 г хлористого алюминия. После четырехчасового пропускания хлористого винила внезапно наступает бурная реакция и смесь закипает. После шестичасового насыщения хлористым винилом смесь выливается на лед, нижний слой отделяется, водный извлекается хлороформом, вытяжки сушатся хлористым кальцием, растворитель отгоняется, остаток перегоняется в вакууме. Собирается фракция с т. кип. 130—150° (10 мм), которая при стоянии частично закристаллизовывается, вес 15,0 г. Даже после многократных перегонок чистого фенил-β-хлорвинилкетона выделить из этой фракции не удается. При нагревании полученного вещества с 10,0 г прокаленного поташа при 150—170° в течение 30 мин. после обычной обработки выделено 5,1 г не вполне чистого фенил-β-хлорвинилкетона с т. кип. 123—127° (10 мм).

ВЫВОДЫ

Разработан метод синтеза арил-β-хлорвинилкетонов конденсацией замещенных ацетофенонов с этилформиатом с последующей обработкой получающегося оксиметиленкетона хлористым тионилом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, № 4, 350.
2. Ам. пат. 2137664; С. А. **33**, 1758 (1939).
3. L. Panizzi, Gazz. chim. ital. **77**, 549 (1948).
4. A. Bishop, L. Claisen, W. Sinclair, Ann. **281**, 314 (1898).
281, 314 (1898)
5. H. Rupe, M. Iselin, Ber. **49**, 25 (1916).
6. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН **93**, № 1, 71 (1953).

М. И. КАБАЧНИК, Т. А. МАСТРЮКОВА и Е. И. ГОДЫНА

ОБ АТОМНОЙ РЕФРАКЦИИ ФОСФОРА И СЕРЫ В ПОЛИТИОФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В предыдущем сообщении [1] мы вывели значения атомной рефракции фосфора и серы в некоторых тиофосфорорганических соединениях. Как известно, в эфирах, хлорангидридах и других производных кислородных кислот фосфора атомная рефракция фосфора сохраняет постоянное значение в пределах определенного типа соединений [2]. Так, она постоянна в производных фосфорной кислоты (3,76 для линии D натрия), фосфористой кислоты (7,04), алкилфосфиновых кислот (4,27). Постоянство атомной рефракции фосфора в этих соединениях обнаруживается лишь в том случае, если при вычислении учитывается характер связи других элементов с фосфором. Так, например, для атома хлора необходимо принимать значение атомной рефракции, характерное для галоидангидридного хлора (6,336 — выведено из молекулярных рефракций галоидангидридов карбоновых кислот [3]), поскольку связь хлора и фосфора носит галоидангидридный характер. В производных фосфорной кислоты атомная рефракция кислорода, связанного кратной (семиполярной) связью с фосфором, равна 2,211, как в кетонах и в карбонильной группе карбоновых кислот. В области тиофосфорорганических соединений литературных данных немного. В одной из работ Джонса, Девиса и Дайка [4] приводится рефракция серы в тиофосфатах, равная для D линии натрия 9,68.

Проведенное нами изучение диалкилтиофосфитов $(RO)_2PSH$ [5] показало, что молекулярные рефракции соединений этого класса могут быть вычислены с удовлетворительной точностью, если при расчете принять значение атомной рефракции атома серы 9,70, как это выведено Будэ и Рамбо [6] для тиокетонной серы. Далее, изучение рефракции многих представителей класса диалкилдитиофосфатов $(RO)_2PSSH$, триалкилдитиофосфатов $(RO)_2PSSR$ и смешанных тиоангидридов диалкилдитиофосфорной кислоты и карбоновых кислот $(RO)_2PSSCOR'$ [1] показало, что рефракция двух атомов серы в этих соединениях неизменно оказывалась равной рефракции двух атомов серы в чисто углеродистых соединениях, обладающих подобным строением. Так, для триалкилдитиофосфатов групповая рефракция для S_2 оказалась равной таковой для эфиров ксантогеновой кислоты [7, 6]:

$$(RO)_2P(=S)SR \qquad RO-C(=S)SR$$

$$AR_{S_2} = 18{,}72 \qquad AR_{S_2} = 18{,}67\text{—}18{,}78$$

Рефракция атомов серы в смешанных ангидридах также оказалась равной таковой в соответствующем чисто углеродистом соединении [8]:

$$(RO)_2P(=S)SCOR' \qquad C_2H_5O-C(=S)SCOC_2H_5$$

$$AR_{S_2} = 19{,}77 \qquad AR_{S_2} = 19{,}53$$

Представлялось весьма интересным выяснить, является ли подмеченная закономерность общей. Если бы это оказалось так, то исследования в области фосфорорганических соединений стали бы значительно легче, кроме того, расширились бы возможности сравнительного изучения вопросов взаимного влияния атомов в фосфорорганических и в чисто углеродистых соединениях одинакового типа.

Мы избрали в качестве нового объекта исследования S-алкилтио-O,O-диалкилдитиофосфаты следующего строения:

$$(RO)_2P(=S)S-SR'$$

Соответствующие чисто углеродистые соединения известны. Так, для метилтиоацетилдисульфида $CH_3-C(=S)S-SCH_3$ групповая рефракция трех атомов серы, по данным

двух авторов, равна 27,68 [9] и 28,02 [6]. Синтез необходимых S-алкилтио-O,O-диалкилдитиофосфатов нами был осуществлен реакцией диалкилдитиофосфатов щелочных металлов с алифатическими сульфенхлоридами [10]:

$$(RO)_2P(=S)SNa + ClSR' \rightarrow (RO)_2P(=S)S-SR' + NaCl.$$

Это прозрачные жидкости, окрашенные более или менее глубоко в желтый цвет; они растворимы в четыреххлористом углероде, бензоле, не растворимы в воде; их константы приводятся в таблице.

Таблица

Формула	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	AR_{S_3}
$(C_2H_5O)_2PS_3CH_3$	100,5—101,5(2,5)	41	1,5500	1,2142	60,93	27,49
$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_3CH_3$	99—100(2)	60	1,5297	1,1471	70,09	27,42
$(C_2H_5O)_2PS_3C_2H_5$	106—107(3)	39	1,5431	1,1810	65,76	27,68
$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_3C_2H_5$	117—118(3,5)	48	1,5240	1,1189	75,05	27,75
$(C_2H_5O)_2PS_3C_4H_9$	139,5—140(3,5)	30	1,5306	1,1246	75,33	28,03
$(i\text{-}C_4H_9O)PS_3C_2H_5$	129—130(2,5)	22	1,5183	1,0866	84,39	27,85

Среднее вероятное значение групповой рефракции для трех атомов серы вычислено по данным таблицы; оно равно 27,70±0,15.

Таким образом, даже для таких сложных соединений, как исследованные S-алкилтио-O,O-диалкилдиотиофосфаты, значение атомной рефракции атомов, соединенных с фосфором, оказывается, в пределах ошибки опыта, равным таковому в чисто углеродистых соединениях соответствующего типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение S-алкилтио-O,O-диалкилдитиофосфатов. Алкилсульфенхлориды готовились по патентным данным [10]. К диалкилдитиофосфату натрия или калия в небольшом количестве четыреххлористого углерода при перемешивании и охлаждении до 10—5° из капельной воронки прибавлялось эквимолекулярное количество алкилсульфенхлорида в растворе четыреххлористого углерода. Обычно алкилсульфенхлорид сразу же вступал в реакцию, что наблюдалось по исчезновению ярко-оранжевой окраски. Затем для завершения реакции смесь нагревалась на водяной бане при 50—60° в течение 2 час. По охлаждении осадок отфильтровывался, и фильтрат разгонялся в вакууме. Выход S-алкилтио-O,O-диалкилдитиофосфатов от 20 до 60%.

S-метилтио-O,O-диэтилдитиофосфат получен из 6,72 г (0,03 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 2,35 г (0,025 мол.) метилсульфенхлорида. Т. кип. 100,5—101,5 (2,5 мм); n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,2142; выход 2,45 г (41% от теорет.).

Найдено %: P 13,41; 13,21 Найдено MR 60,93
$C_5H_{13}O_2PS_3$. Вычислено %: P 13,36 Вычислено MR 61,14*

S-метилтио-O,O-диизопропилдитиофосфат получен из 5,9 г (0,025 мол.) диизопропилдитиофосфата натрия и 2,35 г (0,025 мол.) метилсульфенхлорида. Т. кип. 99—100° (2 мм); n_D^{20} 1,5297; d_4^{20} 1,1471; выход 3,5 г (60% от теорет.).

Найдено %: P 11,96; 11,93 Найдено MR 70,09
$C_7H_{17}O_2PS_3$. Вычислено %: P 11,92 Вычислено MR 70,37

S-этилтио-O,O-диэтилдитиофосфат получен из 26,9 г (0,12 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 12,5 г (0,12 мол.) этилсульфенхлорида. Т. кип. 106—107° (3 мм): n_D^{20} 1,5431; d_4^{20} 1,1810; выход 11,2 г (39% от теорет.).

* Для расчета MR для трех атомов серы принималось значение 27,70, выведенное в этой работе.

Найдено %: P 12,78; 12,74 Найдено *MR* 65,76
$C_6H_{15}O_2PS_3$. Вычислено %: P 12,60 Вычислено *MR* 65,78

S-этилтио-O,O-диизопропилдитиофосфат получен из 11,8 г (0,05 мол.) диизопропилдитиофосфата натрия и 7,7 г (0,08 мол.) этилсульфенхлорида. Т. кип. 117—118° (3,5 мм); n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,1189; выход 6,6 г (48% от теорет.).

Найдено %: P 11,25; 11,12 Найдено *MR* 75,05
$C_8H_{19}O_2PS_3$. Вычислено %: P 11,31 Вычислено *MR* 75,00

S-бутилтио-O,O-диэтилдитиофосфат получен из 11 г (0,05 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 6,05 г (0,05 мол.) бутилсульфенхлорида. Т. кип. 139,5—140° (3,5 мм); n_D^{20} 1,5306; d_4^{20} 1,1246; выход 3,9 г (30% от теорет.).

Найдено %: P 11 Найдено *MR* 75,33
$C_8H_{19}O_2PS_3$. Вычислено %: P 11,31 Вычислено *MR* 75,00

S-этилтио-O,O-диизобутилдитиофосфат получен из 26,4 г (0,1 мол.) диизобутилдитиофосфата натрия и 12 г (0,12 мол.) этилсульфенхлорида. Т. кип. 129—130° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5183; d_4^{20} 1,0866; выход 6,6 г (22% от теорет.).

Найдено %: P 10,38; 10,11 Найдено *MR* 84,39
$C_{10}H_{23}O_2PS_3$. Вычислено %: P 10,36 Вычислено *MR* 84,24

Институт органический химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 434.
2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 219.
3. A. Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 603 (1910).
4. W. J. Jones, W. C. Davies, W. J. Dyke, J. phys. Chem. 37, 594 (1933).
5. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 163.
6. R. Boudet, R. Rambaud, Bull. Soc. chim., 1948, 793.
7. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1833.
8. B. Holmberg, J. prakt. Chem. (2), 71, 265 (1905).
9. M. Delepine, Ann. chim. Phys. 25, 555 (1912).
10. Ch. M. Himel, ам. пат. 2520401 (1952); C., 1951, I, 2499.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ШИХИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА γ-ГИДРОКСИПРОПИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Синтезы и свойства виниловых эфиров кремнийорганических спиртов и силанолов представляют большой интерес в синтетической органической химии. Нас интересуют прежде всего виниловые эфиры кремнийорганических спиртов следующего общего строения: $R_3Si(CH_2)_n$—OH, где R может быть Alk, Ar или Alkar, а $n = 1, 2, 3$ и т. д.

Синтез виниловых эфиров кремнийорганических спиртов может быть, видимо, осуществлен в основном следующими путями:

$$HC\equiv CH + R_3Si(CH_2)_n - OH \rightarrow R_3Si(CH_2)_n - O - CH = CH_2.$$
$$CH_2 = CHCl + NaO(CH_2)_n SiR_3 \rightarrow R_3Si(CH_2)_n - O - CH = CH_2.$$

До настоящего времени винилирование кремнийорганических спиртов в литературе не описано. Данная работа имеет целью изучить возможность винилирования кремнийорганических спиртов по методу Фаворского и Шостаковского [1].

В целях изучения свойств и превращений виниловых эфиров, содержащих в своем составе кремний, мы решили получить виниловые эфиры кремнийорганических спиртов, характер гидроксильной группы которых близок к соответствующим органическим спиртам. Исходя из этого, мы задались целью изучать винилирование кремнийорганического спирта следующего строения: $(CH_3)_3Si\,CH_2—CH_2—CH_2OH$.

Винилирование этого спирта мы осуществляли по способу Фаворского и Шостаковского. Реакция протекает по следующей схеме:

$$HC \equiv CH + (CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH = CH_2.$$

Полученный виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана был охарактеризован по его физико-химическим константам. Кроме того строение указанного винилового эфира доказано гидролизом, который протекает по схеме:

$$(CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH = CH_2 \xrightarrow{HOH} CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} +$$

$$+ (CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2OH.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Синтез γ-гидроксипропилтриметилсилана $(CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2OH$

В колбу с охлажденным до —6° реактивом Гриньяра (приготовленным из 24 г (1 г-мол.) магния в 800 мл абсолютного эфира и 122 г (1 г-мол.) α-хлорметилтриметилсилана [2], при постоянном перемешивании, медленно пропускалась в течение 2,5 час. 84 г (2 г-мол.) сухая газообразная окись этилена. Так как реакция шла бурно, температура смеси удерживалась ∼+8°. Реакционная масса оставлялась на ночь. На следующий день полученный твердый комплекс разлагался сначала сырым эфиром, затем 10%-ной соляной кислотой.

Эфирный слой отделялся от водного; последний экстрагировался эфиром и присоединялся к верхнему эфирному слою.

Эфирный раствор промывался 1%-ным водным раствором соды, затем водой и сушился над прокаленным поташом. После отгонки эфира остаток (128 г) подвергался перегонке в вакууме при 11—12 мм. При этом получено:

фр. I, т. кип. до 54°; 7,4 г; n_D^{20} 1,4260

фр. II, т. кип. 55—63°; 21,8 г; n_D^{20} 1,4296

фр. III, т. кип. 64—65°; 90,5 г; n_D^{20} 1,4298

Остаток 3 г

Фракции II и III соединялись вместе и снова перегонялись. При этом выделена фракция с т. кип. 62—63° (10 мм) в количестве 102 г (выход 77,3% от теорет.) со следующими константами**: d_4^{20} 0,8408; n_D^{20} 1,4298, представляющая собой γ-гидроксипропилтриметилсилан.

2. Синтез винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана $(CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH = CH_2$

20 г γ-гидроксипропилтриметилсилана (т. кип. 62—63° (10 мм), d_4^{20} 0,8408; n_D^{20} 1,4298), 2 г порошковатого едкого кали и 60 г абсолютного диоксана загружали в стальной вращающийся автоклав, емкостью 0,5 л. Продуванием ацетилена из автоклава вытесняют воздух и заполняют автоклав ацетиленом из баллона с давлением 18—20 атм до полного насыщения им реакционной смеси под указанным давлением при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Затем реакционную смесь нагревают до 180° и проводят реакцию в течение 8 час. На следующий день автоклав разгружают, получают продукт в виде слегка темноватой жидкости, которую пять

* В экспериментальной части принимала участие старший лаборант З. С. Волкова.

** Литературные данные [3] γ-гидроксипропилтриметилсилана: т. кип. 83° (27 мм), d_4^{20} 0,8316; n_D^{20} 1,4290.

раз промывают водой и сушат над Na_2SO_4. После трехкратной перегонки его в вакууме выделена фракция с т. кип. 60° (18 мм); n_D^{20} 1,4286; d_4^{20} 0,8168.

Найдено *MR* 49,92
$C_8H_{18}SiO$. Вычислено *MR* 50,10

Найдено %: С 60,66, 60,77; Н 11,38, 11,10; Si 18,39, 18,60
$C_8H_{18}SiO$. Вычислено %: С 60,69; Н 11,46; Si 17,72

Приведенные данные отвечают виниловому эфиру γ-гидроксипропилтриметилсилана, средний выход которого из ряда проведенных опытов составляет 35%. Виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана представляет собой прозрачную подвижную жидкость с характерным эфирным запахом. Обесцвечивает слабый раствор $KMnO_4$ и бромную воду. Условия его полимеризации изучаются.

3. Гидролиз винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана

Навеска винилового эфира помещалась в колбу, куда добавлялось 25 мл 2%-ной серной кислоты и 25 мл 0,2 *N* бисульфита натрия, колба встряхивалась до полного растворения взятой навески при температуре 24°. По истечении 45 мин. избыток бисульфита натрия оттитровывался 0,1 *N* иодом.

Найдено ацетальдегида 90,58; 92,95% от теоретического.

ВЫВОДЫ

1. На примере γ-гидроксипропилтриметилсилана установлена возможность винилирования кремнийорганических спиртов по методу Фаворского и Шостаковского. При этом получен виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана.
2. Строение винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана доказано его гидролитическим расщеплением.
3. Уточнен метод получения γ-гидроксипропилтриметилсилана и показана его устойчивость к щелочам.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, I (1943).
2. К. А. Андрианов и М В. Соболевский, «Высокомолекулярные соединения», стр. 74, Оборонгиз, 1949 г.; В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН **94**, № 3, 485 (1954.)
3. L. H. Sommer, R. E. VanStrein a. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3056 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 4

ХРОНИКА

ГОДИЧНОЕ СОБРАНИЕ ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК СОЮЗА ССР

25 марта в Институте физической химии АН СССР состоялось годичное собрание института, на котором директор института, член-корреспондент АН СССР, В. И. Спицын сделал доклад об итогах работ 1953 г. и о некоторых перспективах работ в 1954 г.

В. И. Спицын указал, что в 1953 г. наибольшее развитие имели проблемы, традиционно представленные в институте и развивавшиеся на протяжении ряда лет. Сюда относятся исследования поверхностных явлений и поверхностных сил, изучение гетерогенного катализа, разработка вопросов, связанных с механизмом и кинетикой электрохимических процессов, изучение процессов коррозии и методов борьбы с нею, а также получившие развитие в последние годы новые направления, связанные с проблемами хроматографии и радиохимии. В докладе были показаны достижения института как по отдельным проблемам, так и по всему плану. Докладчик пожелал коллективу успехов в получении новых ценных в теоретическом отношении и полезных для нашего народного хозяйства результатов.

Член-корреспондент АН СССР Б. В. Дерягин в своей речи на тему «Роль поверхностных сил в кинетике гетерогенных систем» осветил с единой и общей точки зрения значение исследований поверхностных молекулярных и электрических сил для рассмотрения и понимания механизма и кинетики процессов в гетерогенных системах, меняющих величину или состояние поверхностей раздела фаз, не изменяя заметно масс и состава отдельных тел системы. Противоположный случай процессов, приводящих к изменениям масс или состава тел системы (к которым относятся процессы коррозии, испарения и конденсации, топохимические, многие электрохимические, каталитические и др.), докладчик отнес к процессам первого рода, в которых поверхностные явления не всегда играют существенную роль, а в случае равновесия — никогда.

На ряде примеров, важных для практики, он обосновал решающую роль поверхностных сил в кинетике процессов первого рода, относящихся к категории собственно поверхностных явлений. Б. В. Дерягиным была рассмотрена определяющая роль поверхностных сил при коагуляции и слипании коллоидных и дисперсных тел, в особенности в жидких средах. Уточнение этой роли стало возможным после того, как в 1934—1937 гг. он совсеместно с сотрудниками обнаружил и исследовал эффект, названный ими расклинивающим давлением тонких пленок, создающий энергетический барьер, препятствующий сближению частиц до расстояний, на которых уже перевешивает равнодействующая межмолекулярных притяжений.

Разработанную теорию удалось обобщить на случай коагуляции смесей коллоидов и слипания разнородных частиц, объяснив особенности этих процессов, имеющих значение для теории крашения тканей, проклейки бумаг и других практических проблем. На основе тех же расчетов удалось уточнить теорию прилипания пузырьков к минеральным частицам, лежащих в основе флотации полезных ископаемых.

Уточнение теории коагуляции требует выяснения точного закона убывания молекулярных сил с утолщением зазора между взаимодействующими поверхностями. Для решения этой задачи были проведены прямые измерения сил притяжения между кварцевыми и стеклянными пластинками, разделенными воздушным зазором порядка 10^{-5} см и выше. Эти измерения привели к важным теоретическим выводам, в частности, о малом влиянии молекулярных сил на скорость коагуляции аэрозолей.

Б. В. Дерягин показал, что адгезию клеевых и защитных пленок следует трактовать как кинетическое явление; термодинамический подход приводит к расхождению с опытом в 100—1000 раз и более. Докладчик указал на большую актуальность изучения поверхностных сил как для теории, так и для ряда крупнейших народнохозяйственных проблем.

Доктор химических наук А. В. Киселев доложил об «Адсорбции на кристаллах и коллоидах» и показал, что современное состояние науки об адсорбции характеризуется: 1) разрывом между теоретическими исследованиями на внешних поверхностях кристаллов и изучением адсорбции на внутренних поверхностях пористых тел. Такое положение не только мешает исследованию адсорбции на наиболее практически

важных и распространенных пористых адсорбентах и катализаторах, но и сужает возможности теоретического исследования адсорбции; 2) игнорированием особенностей химической природы и химической изменчивости поверхностей адсорбентов.

Измеряемые на опыте величины адсорбции и теплоты адсорбции какого-либо вещества зависят от величины поверхности, структуры пор, химической природы и состояния поверхности адсорбента. Важнейшей проблемой адсорбции является раздельное исследование: а) перехода от измеряемых на опыте относительных величин (на единицу веса адсорбента) к величинам абсолютным (на единицу поверхности); б) учета влияния сужения пор на абсолютные величины адсорбции путем исследования этих величин на ряде адсорбентов одной и той же природы — от непористых до тонкопористых; в) изменения химической природы поверхности при неизменной структуре пор.

В соответствии с этим А. В. Киселевым и сотрудниками было проведено систематическое изучение абсолютных изотерм и теплот адсорбции на адсорбентах: кварце и силикагелях с размерами пор от 200 до 20 Å, алюмосиликагелях и графитовых телах (сажах, активных углях).

Докладчик сообщил об итогах работы, в результате которых было установлено, что переход от кварца к крупнопористым силикагелям заметно не изменяет абсолютных изотерм и теплот адсорбции до начала капиллярной конденсации. При дальнейшем сужении пор силикагелей адсорбционной потенциал усиливается. Это усиление становится весьма заметным при уменьшении размеров пор до 50 Å вначале для молекул больших размеров (ряда углеводородов), а при дальнейшем сужении пор и для молекул малых размеров (азот, метиловый спирт). В случае адсорбции молекул самых малых размеров, адсорбирующихся главным образом за счет водородных связей, проявляющихся на коротких расстояниях (молекулы воды), этот эффект не заметен. При адсорбции из растворов сужение пор в ряде случаев вызывает усиление избирательной адсорбции, например при разделении углеводородов. Это проявляется в смещении максимума изотерм и в увеличении энергии адсорбции. Изменение степени гидратации поверхности силикагелей изменяет их адсорбционные свойства, в особенности по отношению к веществам, способным образовать с гидроксилами силикагеля водородные связи. На поверхности саж резкое изменение абсолютных изотерм адсорбции паров воды и метилового спирта вызывается изменением степени окисления поверхности. В случае активных углей на это влияние химической природы поверхности налагается влияние структуры пор.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

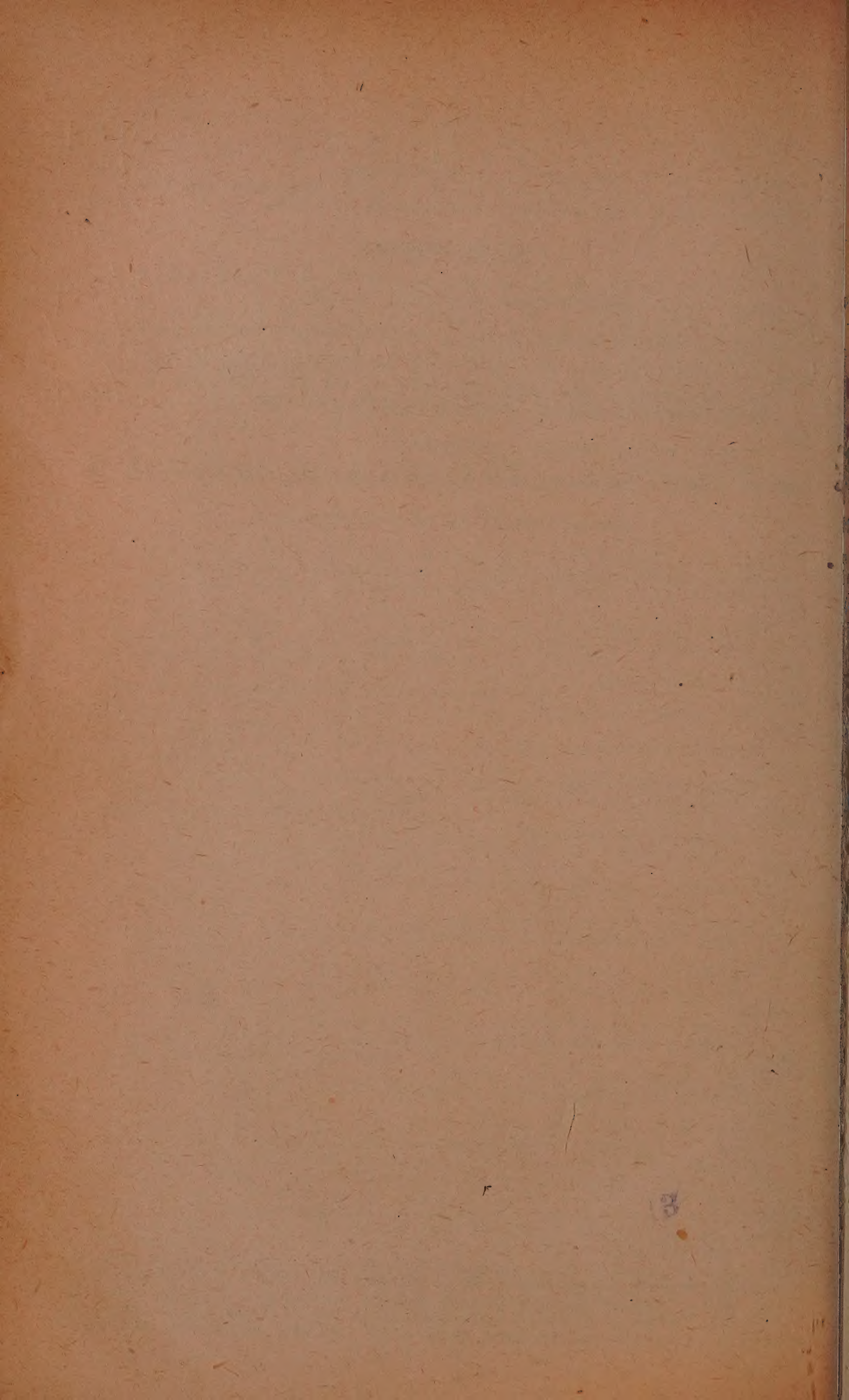
ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т-05155 Подп. к печати 24/VII 1954 г. Заказ № 394. Печ. л. 15,07+3 вклейки.
Бум. л. $5^1/_2$. Уч.-изд. л. 16,8 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Тираж 4075 экз.

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листе. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например, фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.